Über alkylierte Aminobenzophenone

und

über den Einfluſs von Substituenten auf die Basicität des Zentralkohlenstoffatoms in Triphenylmethanderivaten.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

(Sektion II)

der

Kgl. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

Claus Diehl

aus München.

MÜNCHEN

Druck von Val. Höfling, Lämmerstrafse Nr. 1.

1906.

Über alkylierte Aminobenzophenone

und

über den Einfluſs von Substituenten auf die Basicität des Zentralkohlenstoffatoms in Triphenylmethanderivaten.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

(Sektion II)

der

Kgl. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

Claus Diehl

aus München.

MÜNCHEN

Druck von Val. Höfling, Lämmerstrafse Nr. 1.

1906.

Meiner lieben Mutter!

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552318_0037

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München ausgeführt.

Es sei mir eine angenehme Pflicht, meinen hochverehrten Lehrern Herrn Professor Dr. R. Willstätter, auf dessen Veranlassung und unter dessen liebenswürdiger Leitung der erste, sowie Herrn Geheimrat Professor Dr. Adolf Ritter von Baeyer, auf dessen Anregung und unter dessen stets hilfsbereiter Führung der zweite Teil der Arbeit entstand, für das meinen Studien entgegengebrachte Interesse meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Inhalt.

I. Über alkylierte Aminobenzophenone.

Seite

Einleitung und theoretischer Teil 9
Experimenteller Teil 19
I. p-Dimethylaminobenzophenon 19
II. Tetraäthyl-2,4-diaminobenzophenon und Derivate 20
1. Tetraäthyl-m-phenylendiamin und Derivate 20
2. Tetraäthyl-m-diaminobenzophenon 23
3. Tetraäthyl-2,4-diaminobenzophenonoxim 25
III. Tetramethyl-2,4-diaminobenzophenon und Derivate . . . 25
1. Tetramethyl-m-phenylendiamin 25
2. Tetramethyl-2,4-Diaminobenzophenon 26
3. Tetramethyl-2,4-diaminobenzophenonoxim 27
4. Tetramethyl-2,4-diaminobenzhydrylamin 30

II. Über den Einfluſs von Substituenten auf die Basicität des Zentralkohlenstoffatoms in Triphenylmethanderivaten.

Einleitung und theoretischer Teil 32
Experimenteller Teil 57

I. Über alkylierte Aminobenzophenone.

Einleitung und theoretischer Teil.

Alkylierte Aminoderivate des Benzophenons sind in der wissenschaftlichen sowie in der Patentliteratur wiederholt beschrieben worden. Weitaus die meisten Angaben beziehen sich jedoch auf solche Verbindungen, die in beiden Phenylresten substituiert sind. Der Grundtypus dieser Körper, das von Michler dargestellte Tetramethyl-4,4¹-diaminobenzophenon, hat nach jeder Richtung hin ausgedehnte Bearbeitungen erfahren.

Relativ wenig Interesse finden wir den einseitig substituierten Aminoabkömmlingen des Benzophenons entgegengebracht. O. Fischer[1]) erhielt das o-Dimethylaminobenzophenon durch Erhitzen molekularer Mengen Benzoesäure und Dimethylanilin mit Phosphorsäureanhydrid. Das p-Dimethylaminobenzophenon hat Doebner[2]) aus dem Malachitgrün durch Erwärmen mit konzentrierter Salzsäure gewonnen, später wurde es von Limprecht und Seyler,[3]) ferner von Haller und Gujot[4]) durch Destillation der 4¹-Dimethylaminobenzophenon-2-carbonsäure mit Barythydrat dargestellt. Seine nahen Beziehungen zu Farbstoffen der Triphenylmethanreihe[5]) lenkten naturgemäß sehr bald das Augenmerk der Technik auf die Gewinnung dieser Verbindung sowie

1) Ann. d. Chem. 206, 88 [1881].
2) Ann. d. Chem. 217, 257 [1883].
3) Ann. d. Chem. 307, 307 [1899].
4) Compt. rend. 126, 1248 [1898].
5) conf. Friedländer I. D.R.P. 27789.

verwandter Stoffe. So haben beispielsweise die Höchster Farbwerke sich eine Reihe von Verfahren[1]) patentieren lassen, welche sich darauf gründen, Anilide mit Chlorphosphor oder ähnlich wirkenden Agentien in Halogenderivate überzuführen, die sich dann mit tertiären Basen zu alkylierten Aminobenzophenonen kondensieren lassen. Bemerkt sei hier noch, daß das p-Dimethylaminobenzophenon sehr bequem auch nach der prächtigen Methylierungsmethode Ullmanns[2]) mit Dimethylsulfat zugänglich ist.

Von den in einem Phenylkern zweifach amidierten Benzophenonen findet sich in der Literatur überhaupt noch kein Vertreter erwähnt.

Da nun das Ziel der Arbeit deren Gewinnung überaus wünschenswert machte, mußte zunächst ein praktischer Weg dazu gefunden werden.

Obwohl es bisher noch nicht gelungen ist, die 1877 von Friedel und Crafts[3]) aufgefundene Synthese auf die Herstellung alkylierter Aminobenzophenone auszudehnen, hat sich trotzdem gezeigt, daß Verbindungen dieser Reihe, vorzugsweise solche, die in einem Phenyl doppelt amidiert sind, sehr wohl noch diesem Kondensationsverfahren zugänglich sind.

Wie aromatische Kohlenwasserstoffe lassen sich nämlich auch tertiäre, aromatische Amine vermöge der erhöhten Reaktionsfähigkeit ihrer Parawasserstoffatome mit Säurechloriden bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in der bekannten Weise vereinigen, wonach der aromatische Rest des tertiären Amins an die Stelle des aliphatisch gebundenen Halogens eintritt.

Die allgemeine Anwendbarkeit der Methode suchte ich zunächst durch die Darstellung des bereits bekannten p-Dimethylaminobenzophenons zu prüfen. Trägt man in ein angewärmtes Gemisch molekularer Mengen Dimethylanilin und Benzoylchlorid in Schwefelkohlenstofflösung ein Molekül trocknes Aluminiumchlorid ein, so beginnt alsbald eine stürmische Reaktion, die den Schwefelkohlenstoff in lebhaftes Sieden geraten läßt. Gegen Schluß zu färbt sich die Flüssigkeit infolge einer Nebenreaktion — der Bildung von Malachitgrün — tief dunkelgrün; aus dem Reaktionsgemisch läßt sich das entstandene p-Dimethylaminobenzophenon in einer Menge von 60 % der Theorie isolieren.

---

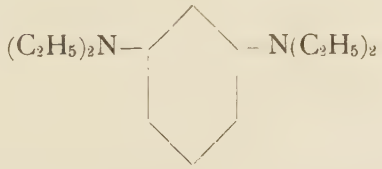
1) Friedländer I. 46, D.R.P. 41751, II. 23, D.R.P. 44077.
2) Ann. d. Chem. 327, 104 [1903].
3) A. Ch. [6] 1, 449 [1884].

Als Ausgangsmaterial für die asymmetrischen, alkylierten Diaminobenzophenone kamen in erster Linie N-alkylierte Phenylendiamine in Betracht, und zwar solche der Metareihe, bei welchen infolge der stärkeren Auflockerung bestimmter Wasserstoffatome die Kondensation mit Benzoylchlorid besonders erleichtert schien.

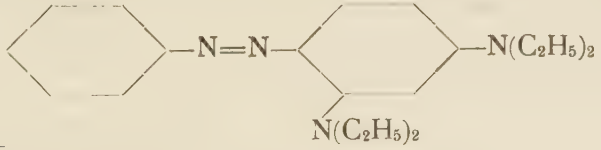
Wurster und Morley[1]) haben das tetramethylierte m-Phenylendiamin durch Erhitzen der Base mit methylalkoholischer Salzsäure im Einschlußrohr erhalten. Romburgh[2]) gewann es aus dem Chlorhydrat des Diamins mit Methylalkohol in einer Ausbeute von 66 %. In jüngerer Zeit wurde die Darstellung durch Pinnow und Wegner[3]) verbessert, welche durch zweimalige Behandlung des m-Phenylendiamins mit Bromwasserstoff und Methylalkohol und darauffolgende Abspaltung der Halogenwasserstoffsäure durch Erhitzen mit Ammoniak die vollständig methylierte Base in einer Menge von 96 % der Theorie erhielten.

Da mir eine größere Menge Diaminchlorhydrat zur Verfügung stand, zog ich es vor, nach dem einfacheren Romburghschen Verfahren zu arbeiten und habe nach ihm außer der Tetramethyl- auch die vierfach äthylierte Verbindung dargestellt. Zur Reinigung des Rohproduktes erwies sich die Behandlung mit Essigsäureanhydrid als vorteilhaft, die auf raschem Wege zur Trennung von nicht vollständig alkylierten Anteilen führt.

Da das Tetraäthyl-m-phenylendiamin

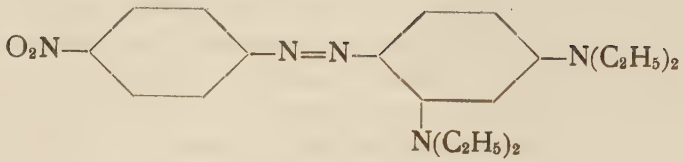


in der Literatur noch nicht erwähnt ist, untersuchte ich es etwas eingehender und stellte zur näheren Charakterisierung der Base außer ihrem Pikrat auch ihre Kuppelungsprodukte mit Diazobenzol



1) B. 12, 1814 [1879].
2) R. 7, 3 [1888].
3) B. 30, 3110 [1897].

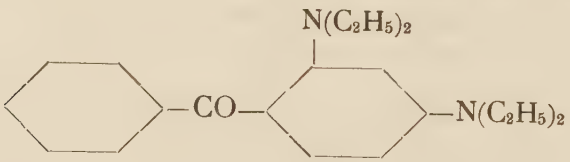
und Paranitrodiazobenzol



dar und nahm Ausfärbungen mit beiden äthylierten Chrysoïdinen auf tannierte Baumwolle vor.

Versuche, durch Kondensation der Base mit Benzaldehyd und Chlorzink zum entsprechenden Malachitgrün zu gelangen, ergaben ein negatives Resultat. Möglicherweise liegt auch hier ein Fall sterischer Hinderung vor, ähnlich, wie Hantzsch[1]) ihn beim symmetrischen Tribrom- und Trinitranilin beobachtet hat, die sich, im Gegensatz zum nicht substituierten Anilin, mit Benzaldehyd in keiner Weise zu Aniliden kondensieren lassen.

Sehr glatt dagegen verläuft wieder die Einwirkung von Benzoylchlorid und Aluminiumchlorid auf die Base, und ich gelangte so zum Tetraäthyl-2,4-diaminobenzophenon:

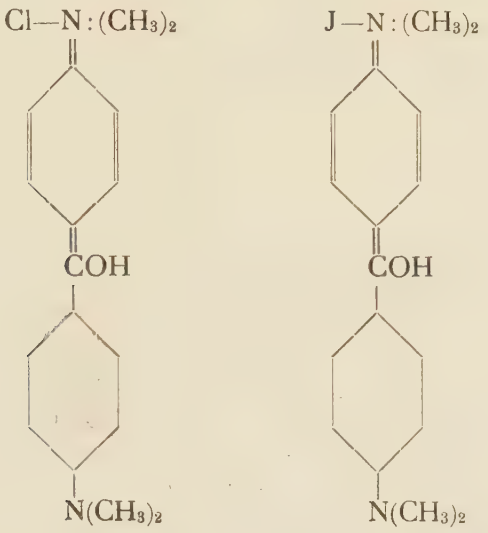


Das Keton erhielt ich nur als ein dickflüssiges Öl und bemühte mich vergeblich, es in feste, kristallisierte Form zu bringen. Zur Reinigung schlug ich den Weg über ein Salz ein. Das beständige Jodhydrat zeigt, wie die Salze des p-Dimethylaminobenzophenons beim Erhitzen mit Wasser den gleichen Zerfall, wie ihn Fehrmann[2]) beim salzsauren Salz des Michlerschen Ketons beobachtet hat, das hierbei seine gesamte Säure an das Wasser abgibt.

---

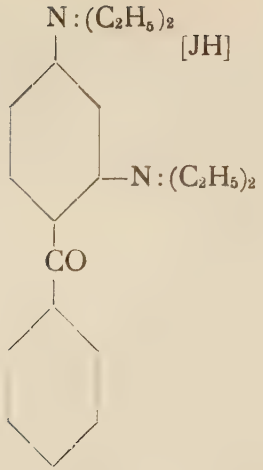
1) B. 23, 2776 [1890].
2) B. 20, 2847 [1887].

Um zu entscheiden, ob dem Jodhydrat des Tetraäthyl-2,4-diaminobenzophenon eine chinoide Struktur zugrund liege, wie man sie allgemein den Salzen des Michlerschen Ketons zuspricht, stellte ich vergleichshalber das Chlorid und das Jodid dieses Körpers dar, denen diese Formulierung gegeben wird:



Wird eine alkoholische Lösung von Michlers Keton mit ätherischer Salzsäure versetzt, so erhält man in der Wärme eine rote, beim Erkalten gelbwerdende Lösung. Noch evidenter zeigt das Jodid einen derartigen Farbenwechsel. Die alkoholische Lösung ist in der Kälte schwach rötlich-gelb, in der Hitze dagegen tief blutorangerot. Beim Erwärmen mit Wasser oder für sich färbt sich das Jodid tief rot, beim Abkühlen geht die Farbe völlig zurück.

Aus dem allen scheint hervorzugehen, daß in der Wärme ein anders konstituiertes Salz vorliegt, welches bei Sinken der Temperatur spielend leicht in das helle übergeht. Jenem dunkelgefärbten Salze dürfte nach den gemachten Beobachtungen mit ziemlicher Sicherheit eine chinoide Struktur zugrunde liegen, ich glaube aber angesichts der Tatsache, daß die Alkohollösung des Jodids vom Tetraäthyl-2,4-diaminobenzophenon beim Erwärmen keinen solchen Farbenwechsel zeigt, hinlänglich Grund zu haben, dieses Salz in der gewöhnlichen Weise so zu formulieren,



da auch die nur schwach gelbbraune Farbe seiner alkoholischen Lösung nicht zur Annahme eines chinoiden Körpers zu berechtigen scheint.

Von Derivaten des Tetraäthyl-2,4-diaminobenzophenons stellte ich ferner noch das Oxim dar. Janny[1]) hat zuerst das Oxim des Benzophenons beschrieben, das er nach achttägiger, kalter Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin auf die alkoholische Lösung des Ketons bei Gegenwart von überschüssiger Soda erhielt. Victor Meyer[2]) hat das Verfahren wesentlich durch Arbeiten in der Wärme verbessert. Beckmann[3]) gewann später das Oxim durch eintägiges Erhitzen des Ketons in 90prozentigem Alkohol mit der doppelten theoretischen Menge Hydroxylaminchlorhydrat.

In meinem Falle stand jedoch zu erwarten, daß, selbst bei Anwendung eines stärkeren Überschusses dieser Komponente und bei längerem Kochen, die gewünschte Umsetzung sich nicht so glatt vollziehen werde. Baum[4]) hat nämlich im Anschluß an die grundlegenden Arbeiten Victor Meyers[5]) und seiner Schüler über die Erschwerung der Esterifizierbarkeit ortho-di- und orthomonosubstituierter, aromatischer Carbonsäuren nachgewiesen, daß aromatische Ketone vom Typus

---

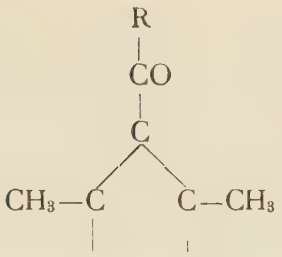
1) B. 15, 2782 [1882].

2) B. 16, 823 [1883].

3) B. 19, 989 [1886].

4) B. 28, 3207 [1895].

5) B. 27, 519, 1580, 3146 [1894]; 28, 182, 1254, 2773, 3197 [1895]; 29, 1397 [1896].



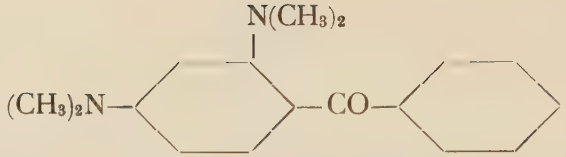
(wobei R einen Alkoholrest vorstellt) infolge sterischer Hinderung weder Oxime noch Hydrazone liefern. Der auffallende, sterisch hindernde Einfluß der $-N<\begin{matrix}H\\CH_3\end{matrix}$- und noch mehr der $-N<\begin{matrix}CH_3\text{-}\\CH\end{matrix}$ Gruppe in Orthostellung wurde von Willstätter und Kahn[1]) bei der Esterifizierung der Alkylaminobenzoesäuren festgestellt. Dimethylanthranilsäure liefert bei der Veresterung mit Methylalkohol und Salzsäure weitaus die geringste Ausbeute an Ester gegenüber der Monomethylanthranilsäure und der p-Dimethylaminobenzoesäure.

Es war daher vorherzusehen, daß sich die hemmende Wirkung der $-N<\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}$-Gruppe, die ein noch etwas höheres Molekulargewicht wie die Dimethylverbindung besitzt, in hohem Maße bei der Oximierung des Tetraäthyl-2,4-diaminobenzophenons bemerkbar machen werde. Allerdings ist hier nur ein Orthosubstituent vorhanden, während in den Fällen, die Baum[2]) behandelte, die R—CO-Gruppe zwei orthoständige Nachbarn hat.

In der Tat erhielt ich auch bei Anwendung von überschüssigem Hydroxylaminsalz und Alkali und mehrstündigem Kochen knapp 10% Rohausbeute an Oxim, im ganzen nur so wenig reines Produkt, daß lediglich eine Stickstoffbestimmung desselben ausgeführt werden konnte.

Ich wandte daher mein Augenmerk alsbald der methylierten Verbindung zu, schon aus dem Grunde, weil ich das freie Keton in schön kristallisierter, zuverlässig reiner Form zugänglich machen konnte. Die Kondensation des nach Romburgh[3]) dargestellten Tetramethyl-m-phenylendiamins mit Benzoylchlorid bei Anwesenheit von Aluminiumchlorid vollzieht sich in außerordentlich glatter Weise, so daß die Ausbeute an dem Tetramethyl-2,4-diaminobenzophenon,

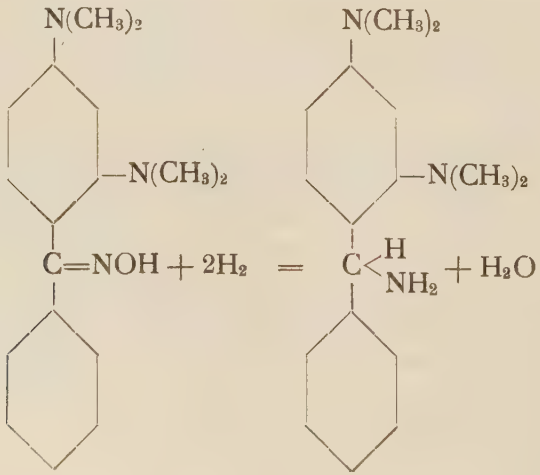
1) B. 37, 401 [1904].
2) loc. cit.
3) loc. cit.



einem Isomeren des Michlerschen Ketons bis auf 87 % der Theorie stieg. Bei einer Darstellung liefen mir auch zwei Chlorhydrate des Ketons mit unter, ein grünlich flockiges und ein gelbes, kristallinisches, auf deren nähere Untersuchung jedoch nicht eingegangen wurde.

Die Oximierung des Tetramethyl-2,4-diaminobenzophenons ist mit verschiedenen Schwierigkeiten verbunden. Abgesehen von der langen Dauer des Prozesses, bedingt durch die sterische Hinderung, bringt auch die Isolierung des Reaktionsproduktes mancherlei Umständlichkeiten mit sich; schließlich gelang es durch fraktioniertes Kristallisieren, des gewünschten Körpers in reiner Form habhaft zu werden.

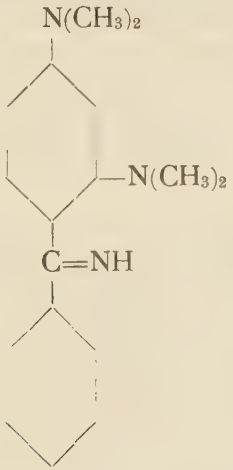
Ich erwähne noch, daß ich bei Oximierungsversuchen in wäßrig-alkoholischer Lösung ohne Alkali regelmäßig auf einen gut charakterisierten Körper [Sm. 106°] stieß, über dessen Natur ich vergeblich ins reine zu kommen trachtete. Die Analysen lieferten namentlich hinsichtlich des Wasserstoff- und Stickstoffgehaltes recht übereinstimmende Resultate; eine daraus berechnete Formel [$C_{15}H_{14}N_2O$] läßt sich jedoch in keiner Weise mit denen einer denkbar entstandenen Verbindung in Einklang bringen. Ich nahm daher von einer weiteren Untersuchung Abstand und wandte mich der Reduktion des Tetramethyl-2,4-diaminobenzophenonoxims zum Hydrylamin zu:



Das Benzhydrylamin wurde zuerst von Friedel und Balsohn[1]) durch Einwirkung konzentriert-wäßrigen Ammoniaks auf Diphenylbrommethan gewonnen. Später hat Goldschmidt[2]) eine Darstellung durch Reduktion des Oxims in alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam bei Gegenwart von Essigsäure beschrieben. Michaelis[3]) reduzierte Benzophenonphenylhydrazon in heißer, alkoholischer Lösung mit Natrium zum Hydrylamin.

Natrium wirkt auch auf die siedende Alkohollösung des Tetramethyl-2,4-diaminobenzophenonoxims rasch ein unter Reduktion der =C=NOH-Gruppe zur $=C<\begin{matrix}H\\NH_2\end{matrix}$-Gruppe. Leider konnte ich die Base nur als zähes, nicht zur Kristallisation neigendes Öl erhalten; auch das Chlorhydrat zeigte recht wenig erfreuliche Eigenschaften und ging bei Reinigungsversuchen großenteils in Zersetzung über.

Gleichzeitig suchte ich noch auf einem andern Wege zum gewünschten Hydrylamin zu gelangen, nämlich über das Auramin:



Graebe[4]) hat die freie, vom Michlerschen Keton sich ableitende Iminbase mit Natriumamalgam und Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur zum Leukauramin [4,4¹ Tetramethyldiaminobenzhydrylamin] reduziert. Diese elegante Methode hätte mir den wesent-

1) Bull. soc. chim. 33, 587 [1880].
2) B. 19, 3233 [1886].
3) B. 26, 2168 [1893].
4) B. 20, 3265 [1887].

lichen Vorteil gebracht, die langwierige Oximierung zu umgehen; es zeigte sich indes, daß an Stelle dieser Schwierigkeit eine andere getreten war, die Gewinnung des Auramins selbst.

Das Imin des Michlerschen Ketons, das als Chlorhydrat seit 1884 im Handel kursiert, hat zahllose wissenschaftliche [1]) sowie technische [2]) Bearbeitungen gefunden. Es wird gewöhnlich aus Michlers Keton durch Schmelzen mit Chlorzink und Salmiak gewonnen. Bei meinen Versuchen, durch Verschmelzen des Tetramethyl-2,4-diaminobenzophenons mit Chlorammonium und Zinkchlorid zum Imin des Ketons zu gelangen, fahndete ich vergeblich nach einem kristallisierten, einheitlichen Körper. Bei der Aufarbeitung der Schmelze konnte ich nur die minimale Bildung zweier Farbbasen konstatieren, deren ätherische Lösungen verschieden gefärbt sind. Es schien sich nicht der Mühe zu lohnen, den ziemlich aussichtslosen Weg weiter zu verfolgen.

Es sei hier noch bemerkt, daß in allerjüngster Zeit parasubstituierte Dialkylaminobenzhydrylamine zu technischer Bedeutung gelangt sind, da ihre Salze eine stark anästhesierende Wirkung besitzen. So stellt die Firma E. Merck in Darmstadt nach einem Patente p-Dialkylaminobenzhydrylamine aus den Oximen bezw. Hydrazonen der entsprechenden Ketone dar durch Reduktion mit Natrium oder Natriumamalgam und Alkohol oder auf elektrolytischem Wege.

Zum Schlusse möchte ich bemerken, daß die Darstellung der hier beschriebenen Verbindungen im Hinblick auf ein Ziel unternommen wurde, das jedoch durch ein unvorhergesehenes Abbrechen der Arbeit nicht erreicht worden ist.

Mit Rücksicht darauf, daß die Untersuchungen später anderswo fortgesetzt werden sollen, habe ich es unterlassen, hier auf die zugrunde liegenden Ideen einzugehen.

Das Ergebnis der Versuche steht indes insoferne in enger Beziehung mit dem zweiten Teile der Arbeit, als die synthetische Darstellung von Diphenylmethanderivaten, wegen der Farbenreaktionen dieser Körper einerseits und ihrer Bedeutung als Zwischenglieder für die Gewinnung von Abkömmlingen der Triphenylmethanreihe andererseits, von weitestem Interesse ist.

---

1) B. 20, 2847 [1887]; B. 20, 3263 [1887]; B. 32, 1681 [1899]; B. 35, 2615 [1902].

2) B. A S.F. D.R.P. 29060, 38433; Friedl. I. pag. 102.

Experimenteller Teil.

Es seien an dieser Stelle erst einige allgemeine Bemerkungen vorausgeschickt, die für die Darstellung alkylierter Aminobenzophenone nach der Friedel- und Crafftschen Methode von Interesse sind.

Als Lösungsmittel gelangte durchwegs Schwefelkohlenstoff zur Anwendung. Wie in allen andern Fällen hängt ein gutes Gelingen der Reaktion, insbesondere aber eine vorteilhafte Ausbeute, sehr von der Güte des verwendeten Aluminiumchlorides ab. Brauchbar erwies sich ein frisches, über Schwefelsäure im Exsikkator trocken erhaltenes Kahlbaumsches Präparat.

Was die Mengenverhältnisse betrifft, in welchen das Reagens zur Anwendung kommt, so läßt sich hierüber keinerlei Norm aufstellen. In den jeweiligen Fällen schwankte die Quantität zwischen einem und drei Molekülen.

I. p-Dimethylaminobenzophenon.

In ein auf dem Wasserbad schwach angewärmtes Gemisch von 12,1 g frisch destilliertem Dimethylanilin, 14 g Benzoylchlorid [frei von Chlorbenzoylchlorid!] und 120 g Schwefelkohlenstoff trägt man durch einen Vorstoß portionsweise 13,2 g [1 Molekül] Aluminiumchlorid ein. Es setzt momentan eine heftige Reaktion ein, die man vor weiterm Zusatz des Chlorides sich erst ein wenig verflachen läßt. Das Auftreten von Salzsäuregas kann natürlich nicht beobachtet werden, da der bei der Reaktion entbundene Chlorwasserstoff so-

fort von der Aminogruppe aufgenommen wird. Sehr bald schlägt die anfänglich tief rotgelbe Farbe des Gemisches in ein dunkles Grün um. Infolge einer Nebenreaktion wird stets eine mehr oder minder große Menge Malachitgrün gebildet; ich fand diese bei Anwendung von nur einem Molekül Aluminiumchlorid am geringsten. Die Umsetzung war nach zwei Stunden gewöhnlich beendet; das Produkt wird vorsichtig mit Eis zersetzt und so lange ein kräftiger Wasserdampfstrom durchgeschickt, bis auch die vom nicht in Reaktion getretenen Benzoylchlorid herrührende Benzoesäure mit übergegangen ist. Durch Verdünnen mit viel Wasser wird das als salzsaures Salz vorliegende Keton infolge Hydrolyse in Freiheit gesetzt und kommt besonders beim Stehen in Eis allmählich zur Abscheidung. Auf diesem, zur Isolierung vorteilhaftesten Wege erhielt ich sukzessive 13 g [= 60 % auf Dimethylanilin berechnet] Rohprodukt, das durch dunkle, harzige Schmieren so gut wie gar nicht verunreinigt war. Eine einmalige Umkristallisation aus wäßrigem Weingeist liefert ein schwach blaßgrünliches, blättrig kristallinisches Produkt, welches den richtigen Schmelzpunkt [91°] und die mit den Angaben in der Literatur übereinstimmenden Eigenschaften aufweist.

II. Tetraäthyl-2,4-diaminobenzophenon und Derivate.

1. Tetraäthyl-m-phenylendiamin.

Nach der Vorschrift von Romburgh[1]) wurden 110 g m-Phenylendiaminchlorhydrat in Portionen von 20—25 g mit 22—28 g [10 % mehr, als die Theorie verlangt] Äthylalkohol im Einschlußrohr ca. 20 Stunden auf 190° erhitzt. [Nach 10 Stunden zeigte sich noch sehr viel unverändertes Salz.] Das Reaktionsprodukt bestand zu $^5/_6$ aus einem dicken, tiefbraunen, grünfluoreszierenden Öle und zu $^1/_6$ aus einer leichtbeweglichen, schwach gelbgrüngefärbten, tingierenden Flüssigkeit. Am Boden der Röhren, die beim Öffnen einen großen Druck aufwiesen, war noch eine minimale Menge unangegriffenes Diaminzalz. Zunächst befreite ich das Öl auf dem Wasserbad von der leichteren Flüssigkeit [großenteils Äther], setzte dann durch vorsichtige Zugabe von Lauge die Base in Freiheit und nahm sie in Äther auf. Nach dem Trocknen wurde sie im Vakuum destilliert, wobei unter einem Druck von 38 mm die Hauptfraktion [90 g] bei 187—188° überging. Da jedoch eine Probe davon beim

1) loc. cit.

Vermischen mit reinem, von Essigsäure freien Acetanhydrid noch eine beträchtliche Temperaturerhöhung zeigte, und auch der Stickstoffgehalt [gefunden 13,94 %, berechnet 12,73 %] noch nicht der richtige war, erhitzte ich die ganze Menge nochmals einen Tag mit alkoholischer Salzsäure auf 190° [1 Mol. Base auf 2 Mol. Alkohol und 1 Mol. HCl]. Doch auch diesmal erzielte ich nicht den gewünschten Erfolg. Erst durch wiederholte Behandlung der unreinen Fraktionen mit Essigsäureanhydrid und schließliche Destillation über Baryumoxyd gelang es, die Base in absolut reiner Form zu isolieren. Sie geht im Vakuum bei 14 mm Druck zwischen 164 und 170° über, stellt ein gelbes, schweres Öl dar, das mit Äther in jedem Verhältnis mischbar ist, nicht dagegen mit Wasser, mit dessen Dämpfen sie sich nur schwer verflüchtigt; sie besitzt einen schwachen, aminartigen Geruch und färbt sich bei langem Stehen dunkelviolett.

0,1742 g Substanz gaben 20,4 ccm N [17° 719 mm].
0,1899 g Substanz gaben 0,5313 g CO_2 und 0,1884 g H_2O.
Berechnet für $C_{14}H_{24}N_2$: C 76,36 %, H 10,91 %, N 12,73 %.
Gefunden: C 76,30 %, H 11,10 %, N 12,84 %.

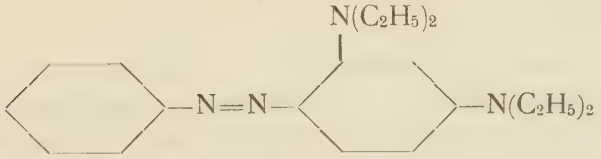
Pikrat des Tetraäthyl-m-phenylendiamins.

In der Ätherlösung der äthylierten Base ruft ätherische oder alkoholische Pikrinsäure [auf 1 Mol. Base 2 Mol. Säure] einen dicken, flockigen Niederschlag hervor. Beim Umkristallisieren aus Alkohol scheidet sich zuerst ein schwerer lösliches Pikrat in langen, orangegelben Nadeln vom Schmelzpunkt 130—132° aus.

0,1285 g Substanz gaben 18,6 ccm N [19° 719 mm].
0,0962 g Substanz gaben 0,1880 g CO_2 und 0,0516 g H_2O.
Berechnet für $C_{14}H_{24}N_2+C_6H_3N_3O_7$: C 53,45 %, H 6,02 %, N 15,59 %.
Gefunden: C 53,30 %, H 6,00 %, N 15,72 %.

Aus der Mutterlauge des in Wasser sehr wenig löslichen Monopikrates schieden sich allmählich kleine, gelbe Kriställchen vom Schmelzpunkt 165—167° ab [wahrscheinlich ein Dipikrat].

Tetraäthyl-Chrysoïdin.



Läßt man eine Diazobenzolchloridlösung zu der berechneten Menge Base in Essigsäure fließen, so tritt momentan Kuppelung

ein. Auf Zusatz von Natriumacetat [1 Mol.] wird der Azofarbstoff als tiefrot gefärbtes Öl gefällt, das in Äther geht. Man wäscht den ätherischen Auszug mit Soda nach und trocknet über Chlorcalcium. Alle Versuche, den Farbstoff zur Kristallisation zu bringen, schlugen fehl. Ich führte ihn daher in das salzsaure Salz über, das aus Äther in äußerst hygroskopischen Flocken erhalten wird. Die konzentrierte, wäßrige Lösung des Salzes ist rotgelb; auf Zusatz von mehr Wasser tritt teilweise Hydrolyse ein — die Farbe schlägt in gelb um; nach Hinzufügen von Salzsäure erscheint die Farbe kirschrot, durch Verdünnen mit Wasser abermaliger Umschlag in gelb. Der freie Farbstoff ist in Wasser unlöslich.

Ausfärbung: Mit dem salzsauren Tetraäthylchrysoidin wurde eine Ausfärbung auf tannierte Baumwolle in einprozentiger Flotte bei 60° vorgenommen. Die Farbe erweist sich brauner als Chrysoidin, roter als Vesuvin; durch Alkali sowie Ammoniak schlägt sie in gelb, durch Säuren in rot um.

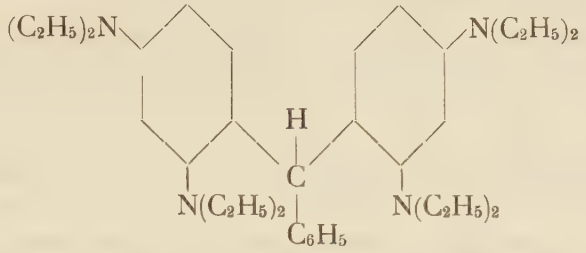
Die wenig handlichen äußeren Eigenschaften des Azokörpers gaben Veranlassung, noch das

p-Nitrotetraäthyl-Chrysoïdin

darzustellen, von dem infolge Eintritts der Nitrogruppe Besseres zu erwarten stand. Durch Kuppelung des Diamins in essigsaurer Lösung mit diazotiertem p-Nitranilin und darauffolgendes Aussalzen mit Natriumacetat erhielt ich den Azofarbstoff als einen dicken, dunkelgefärbten Brei, der sich auf Ton trocknen ließ. Nach einmaligem Umkristallisieren aus Alkohol waren es prächtige, stahlblaue, glänzende Nädelchen, die zwischen 116 und 118° schmolzen. Der Farbstoff ist leicht löslich in Wasser und siedendem Alkohol, schwer dagegen in Äther.

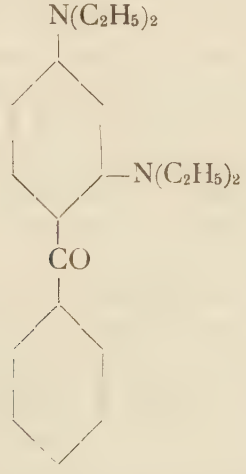
Ausfärbung: Auch mit dem gleichfalls sehr hygroskopischen Chlorhydrat des p-Nitrotetraäthylchrysoidins wurde ein Färbeversuch in einprozentiger Flotte auf tannierte Baumwolle ausgeführt. Der Azokörper färbt bräunlich-rosa, doch ist die Farbe säure- und alkaliunecht.

Versuch zur Darstellung des Malachitgrüns.



Eine kleine Probe von Tetraäthyl-m-phenylendiamin wurde mit der berechneten Menge Benzalhehyd und Chlorzink längere Zeit gekocht. Es trat keine Kondensation ein. Das Reaktionsprodukt war ein dunkelbraunes Öl, das mit Chloranil in Eisessig eine blaue Färbung zeigte, aber keinen kristallinischen Körper ausschied. Der Versuch war in alkoholischer Lösung ausgeführt, verlief aber bei Anwendung von Eisessig ebenso negativ.

2. Tetraäthyl-2,4-diaminobenzophenon.



Die Kondensation des Tetraäthyl-m-phenylendiamins mit Benzoylchlorid wurde in der nämlichen Versuchsanordnung [auf 1 Mol. Base 1 Benzoylchlorid und 1 Mol. $AlCl_3$] vorgenommen, wie beim p-Dimethylaminobenzophenon, und die Reaktion durch mehrstündiges Erwärmen auf dem Wasserbad zu Ende geführt. Das Gemisch wird darauf mit Eis und 10prozentiger Salzsäure zersetzt und der Schwefelkohlenstoff im Dampfstrom abgetrieben. Nach vorsichtigem

Alkalischmachen mit Soda destilliert man zweckmäßig nochmals im Wasserdampfstrom und äthert dann aus.

Das auf diesem Wege gewonnene Keton bildet ein dunkles Öl,[1]) das sich allen Kristallisierversuchen widersetzte. Auch das aus einem Salz isolierte Keton zeigte keinerlei Neigung, feste Form anzunehmen.

Das Chlorhydrat, das ätherische Salzsäure in gelben Flocken ausscheidet, zerfließt, so wie es an die Luft kommt. Schwer löslich und relativ beständig erwies sich das Jodhydrat, weshalb ich zur Isolierung des Ketons stets den Weg über dieses Salz in der Weise einschlug, daß ich das bei der Darstellung hinterbleibende Öl in der zehnfachen Menge absoluten Alkohols löste, einen kleinen Überschuß wäßriger Jodwasserstoffsäure [sp. G. 1,7] zufügte [2 Mol. JH auf 1 Mol. Keton] und das Salz durch Zusatz von Äther zur Abscheidung brachte. Nach dem Einengen der Lauge kristallisiert ein prächtiger Körper in granatroten Nadeln mit grüngoldenem Oberflächenglanz aus der Lösung aus, der bei 122° schmilzt. Seinem ganzen Verhalten nach erweist er sich als ein Perjodid des Ketons; durch Behandlung mit schwefliger Säure und Soda regeneriert sich aus ihm das Ausgangsprodukt. Man erhält ihn auch durch kurzes Erwärmen des Jodhydrats vom Tetraäthyl-2,4-diaminobenzophenon mit Jod in alkoholischer Lösung.

0,1655 g Substanz gaben 0,2180 g CO_2 und 0,0615 g H_2O.
0,1611 g Substanz gaben 6,1 ccm N [21° 719 mm].
0,1746 g Substanz gaben 0,1761 g AgJ.

Berechnet für $C_{21}H_{29}N_2OJ_3$:
C 35,70%, H 4,14%, N 3,99%, J 53,91%.
Gefunden: C 35,92%, H 4,16%, N 4,07%, J 54,49%.

Das Jodhydrat des Ketons kristallisiert in harten, gelben, irisierenden, quadratischen Tafeln vom Schmelzpunkt 130°, ist leicht löslich in heißem Alkohol mit gelbbrauner Farbe, mäßig schwer dagegen in warmem Wasser; wird die gelbe, wäßrige Lösung zum Sieden erhitzt, tritt totale Hydrolyse ein, unter Abscheidung des öligen Ketons. An der Luft verwittern die Kristalle des Jodhydrats und zerfallen in ein hellgelbes Pulver [Sm. 130—133°].

0,1875 g Substanz gaben 0,3787 g CO_2 und 0,1060 g H_2O.
0,2377 g Substanz gaben 0,1186 g AgJ.

---

1) Ausbeute daran nahezu theoretisch. Aus 4,4 g Base 6,5 g öliges Keton.

Berechnet für $C_{21}H_{29}N_2OJ + {}^1/_2\ C_2H_5OH$:
C 55,56 %, H 6,78 %, J 26,69 % [Dijodhydrat J = 43,99 %].
Gefunden: C 55,09 %, H 6,32 %, J 26,96 %.

Das analysierte Produkt war aus Alkohol umkristallisiert und kurze Zeit im Vakuumexsikkator gelegen, wobei eine teilweise Verwitterung eintrat, auf welche die analytischen Fehler wohl zurückzuführen sind.

Das aus dem unkristallisierten Jodhydrat durch Soda in Freiheit gesetzte, reine Keton stellt ein dickes, rotgelbes Öl vor; mit Platinchlorid fällt damit ein gelber Körper vom Schmelzpunkt 178°, Pikrinsäure erzeugt nur eine leichte Trübung.

3. Tetraäthyl-2,4-diaminobenzophenonoxim.

Zur Oximierung verwandte ich 2 g Keton, gewonnen aus seinem gereinigten, jodwasserstoffsauren Salz. Ich löste das Öl in der achtfachen Menge Sprit und kochte es mit zwei Molekülen Hydroxylaminchlorhydrat und drei Molekülen Natriumhydroxyd zwei Stunden unter Rückfluß. Der Alkohol wurde dann abgesaugt, Wasser zugesetzt und mit Äther aufgenommen. Der ätherische Extrakt hinterließ nach dem Trocknen über entwässertem Natriumsulfat ein Öl, das in der Kälte ganz allmählich feine Kriställchen absetzte. Nach Zusatz von Gasolin und nochmaligem längeren Stehenlassen konnte ein geringer pulvriger Niederschlag abfiltriert werden [0,2 g vom Sm. 118—119°]; aus Petroläther gereinigt, waren es weiße Wärzchen, die sehr unscharf zwischen 140 und 144° schmolzen. Zur Analyse war die Substanz im Schwefelsäureexsikkator getrocknet worden.

0,0717 g Substanz gaben 0,1 ccm N [15° 722 mm].
Berechnet für $C_{21}H_{29}N_3O$: N 12,41 %.
Gefunden: N 12,56 %.

III. Tetramethyl-2,4-diaminobenzophenon und Derivate.

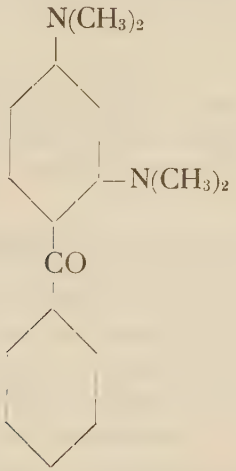
1. Tetramethyl-m-phenylendiamin.

Nach dem von Romburgh angegebenen Verfahren wurde das Chlorhydrat des m-Phenylendiamins mit Methylalkohol ca. 20 Stunden im Bombenrohr auf 190° erhitzt. [In einigen Fällen wandte ich mit Erfolg einen Überschuß von 20 % Alkohol an.]

Als sehr zweckmäßig hat sich die sofortige Behandlung des Rohproduktes mit Essigsäureanhydrid erwiesen.

Die reine Base siedet unter einem Drucke von 21 mm zwischen 135 und 145 °.

2. Tetramethyl-2,4-diaminobenzophenon.



Als günstigste Versuchsanordnung für die Kondensation von Tetramethyl-m-phenylendiamin mit Benzoylchlorid und Aluminiumchlorid hat sich folgende ergeben. Die beiden Komponenten werden in ca. der dreifachen Gewichtsmenge Schwefelkohlenstoff zuerst miteinander erhitzt, alsdann nach und nach ein Molekül Aluminiumchlorid eingetragen, und das tief rotgelbe Gemisch noch vier weitere Stunden in lebhaftem Sieden erhalten. Nach dem Erkalten fügt man, unter Vermeidung stärkerer Erwärmung, 10prozentige Salzsäure zu und destilliert das Lösungsmittel im Dampfstrom ab. Der klare Rückstand wird mit Soda übersättigt und mehrmals ausgeäthert. Ganz unzweckmäßig ist es, das alkalische Gemisch nochmals mit Wasserdampf zu behandeln, heißes Wasser ruft bei dem freien Keton eine teilweise Zersetzung hervor.

Aus 10 g Base erhielt ich auf dem Wege 14 g rohes [Sm. 106—107 °] Tetramethyl-2,4-diaminobenzophenon, mithin eine Ausbeute von 87 % der Theorie.

Das Keton kristallisiert aus Gasolin in schön ausgebildeten, monoklinen Tafeln, die bei 108—109 ° schmelzen; schon bei gewöhnlicher Temperatur wird es von Alkohol, Benzol, Schwefelkohlen-

stoff und Chloroform leicht gelöst, Petroläther löst selbst bei Siedetemperatur noch recht wenig. In kaltem Wasser ist der Körper unlöslich, heißes bewirkt, wie bereits erwähnt, merkbaren Zerfall.

0,2874 g Substanz gaben 0,8009 g CO_2 und 0,1943 g H_2O.

Berechnet für $C_{17}H_{20}N_2O$: C 76,05 %, H 7,51 %.
Gefunden: C 76,00 %, H 7,56 %.

Bei einem Kondensationsversuch hatte ich etwas Zinkstaub zugesetzt. Nach dem Zersetzen des Reaktionsgemisches mit Salzsäure hatte sich ein flockiger, grünlichgelber Körper ausgeschieden; dieser färbt sich beim Erhitzen dunkelbraun und schmilzt bei 239° unter Zersetzung. In warmem Wasser ist er recht leicht, in heißem Sprit dagegen recht schwer löslich. Silbernitrat ruft in seiner wäßrigen Lösung eine Fällung von Chlorsilber hervor, Soda setzt das Keton aus ihm in Freiheit. Nach der Destillation mit Wasserdampf waren aus dem Rückstand abermals kleine gelbe Kristalle vom Schmelzpunkt 241° ausgefallen, die in ihrem Verhalten völlig der zuerst isolierten Substanz [Sm. 239°] glichen. Augenscheinlich lagen chlorwasserstoffsaure Salze des Ketons vor; von ihrer weiteren Untersuchung wurde abgesehen.

3. Tetramethyl-2,4-diaminobenzophenonoxim.

Bei den verschiedenen Versuchen zur Oximierung des Tetramethyl-2,4-diaminobenzophenons glückte es in keinem Falle, die Reaktion so zu leiten, daß das Oxim durch eine Operation hätte in nennenswerter Menge isoliert werden können. Erst die fraktionierte Extraktion des Rohproduktes mit Gasolin liefert einen Körper, der nach wiederholter Reinigung einen konstanten Schmelzpunkt annimmt und als ein einheitliches Individuum anzusprechen ist. Aus den Nebenfraktionen läßt sich durch Behandlung mit Äther noch eine geringe Menge Oxim gewinnen, während die unreinen Portionen gemeinsam einer erneuten Oximierung unterworfen werden. Es sei hier die Aufarbeitung eines größeren Versuches zusammengestellt:

12 g Keton wurden mit 6 g [2 Mol.] salzsaurem Hydroxylamin und 9 g [5 Mol.] Natronhydrat [konz. wäßrige Lösung] in 96 g Sprit unter Rückfluß 48 Stunden lang erhitzt. Nach Zusatz von Wasser wurde das teils ölig, teils flockig ausgeschiedene Produkt ausgeäthert. Die ätherische Lösung hinterließ beim Abdampfen 11,8 g

einer gelben Kristallmasse [Sm. 102—104 °], die auf vier Portionen mit Petroläther extrahiert wurde.

I. Portion 6,5 g unverändertes Keton,
II. „ 1,9 g gelb gefärbtes Produkt,
III. „ 0,7 g gelb gefärbt; der Rückstand bildet die
IV. „ 2,2 g weißlich; durch wiederholtes Umfällen aus Chloroform und Benzol mit Gasolin und Waschen mit Äther — gelbliche Nädelchen vom Schmelzpunkt 175,5 °.

Der II. Portion entzog die Behandlung mit wenig Äther 1,7 g leichtlösliches Produkt; der ungelöste Rest lieferte nach gleicher Reinigung, wie für die IV. Portion, weiße Kristalle vom Schmelzpunkt 176 °.

Die I. Portion kochte ich nochmals in der achtfachen Menge Sprit mit drei Molekülen Hydroxylaminchlorhydrat und fünf Molekülen Natronlauge sieben Stunden. Das durch Wasser ausgefällte Produkt war diesmal nur zum Teil in Äther löslich, der ungelöste Teil konnte aus sehr viel siedendem Äther umkristallisiert und nach dem angegebenen Verfahren gereinigt werden, wobei der Schmelzpunkt auf 176 ° stieg. Der gelöste Bestandteil (4 g) wurde mit der bei Aufarbeitung der II. Portion in Äther gegangenen Menge sowie mit den 0,7 g der III. Portion abermals oximiert.

Die bei der IV. Portion erhaltenen gelblichen Nadeln vom Schmelzpunkt 175,5 ° dürften wohl mit dem Produkte, das bei 176 ° schmilzt, identisch sein und nur eine kleine Verunreinigung enthalten.

Das Oxim kristallisiert in feinen, farblosen Prismen, ist unlöslich in Wasser, leicht in warmem Alkohol; Äther löst recht schwer, noch schwerer Gasolin in der Kälte. Trocken erhitzt schmilzt das Oxim und erstarrt beim Abkühlen wieder kristallinisch; hat man es kurze Zeit stärker erhitzt, bleibt es ölig, erstarrt jedoch nach weiterem Erhitzen wieder.

Die Analyse ergab:

I. 0,1711 g Substanz (aus Portion Nr. IV) gaben 0,4528 g CO_2 und 0,1172 g H_2O.
II. 0,1970 g Substanz (aus Portion Nr. II) gaben 25,9 ccm N [15 ° 726 mm].
0,1491 g Substanz (aus Portion Nr. II) gaben 0,3939 g CO_2 und 0,1036 g H_2O.
III. 0,1337 g Substanz (aus Portion Nr. I) gaben 18,3 ccm N [16 ° 714 mm].

0,1490 g Substanz (aus Portion Nr. I) gaben 0,3930 g CO_2 und 0,1033 g H_2O.

Berechnet für $C_{17}H_{21}N_3O$: C 72,02 %, H 7,47 %, N 14,86 %.

Gefunden: I. C 72,16 %, H 7,66 %, —

II. C 72,05 %, H 7,77 %, N 14,69 %.

III. C 71,93 %, H 7,75 %, N 14,96 %.

Oximierungsversuch ohne Alkali.

Wird Tetramethyl-2-4-diaminobenzophenon mit wäßrigem Hydroxylaminchlorhydrat unter Zusatz von so viel Alkohol gekocht, daß in der Siedehitze alles in Lösung ist, so kann nach einigen Stunden bereits eine bräunliche Ausscheidung beobachtet werden. Beim Abkühlen erstarrt der ganze Kolbeninhalt zu einem blättrig-kristallinischen Brei. Ohne zu filtrieren, wird mit Soda übersättigt und das Gemisch mit Äther extrahiert. Diese Lösung enthält neben etwas unverändertem Keton, das durch Schütteln mit sehr wenig verdünnter Salzsäure entfernt wird, einen neuen Körper, der aus Gasolin und Alkohol in farblosen glänzenden Schuppen vom Schmelzpunkt 106° kristallisiert. Er ist in Äther, Benzol und Chloroform in der Kälte schon recht leicht, in kaltem Alkohol oder Petroläther dagegen ziemlich schwer löslich. Auch heiße verdünnte Salzsäure löst ihn auf.

I. 0,1853 g Substanz gaben 19,9 ccm N [16° 720 mm].
0,1999 g Substanz gaben 0,5608 g CO_2 und 0,1110 g H_2O.

II. 0,1690 g Substanz gaben 17,8 ccm N [14° 725 mm].
0,2208 g Substanz gaben 0,6171 g CO_2 und 0,1194 g H_2O.

Berechnet für Oxim: $C_{17}H_{21}N_3O$: C 72,02 %, H 7,47 %, N 14,86 %.

Berechnet für Keton: $C_{17}H_{20}N_2O$: C 76,05 %, H 7,51 %, N 10,47 %.

Gefunden: I. C 76,51 %, H 6,15 %, N 11,83 %.

II. C 76,22 %, H 6,05 %, N 11,81 %.

Auf Grund dieser gefundenen Werte berechnet sich die Formel: $C_{15}H_{14}N_2O$, für welche sich ergibt: C 75,89 %, H 5,95 %, N 11,83 %. Unverständlich erscheint vor allem der so nieder gefundene Wasserstoffgehalt; wären zwei Methylgruppen abgesprengt worden, so stände nach der Theorie für

$C_{15}H_{16}N_2O$: C 74,94 %, H 6,71 %, N 11,68 %

nur der ermittelte Stickstoffgehalt damit in Einklang.

Bei einem Oximierungsversuch mit freiem Hydroxylamin [Chlorhydrat mit der berechneten Menge Natriumäthylat] erhielt ich nach dreistündigem Kochen die ganze Menge des angewandten Ketons in unveränderter Form zurück.

4. Tetramethyl-2,4-diaminobenzhydrylamin.

Das Oxim wird in ca. der sechsfachen Menge absolutem Alkohol zum Sieden erhitzt, und durch einen Vorstoß rasch acht Moleküle [vierfache theoretische Menge] Natrium eingetragen. Läßt die Reaktion nach, nimmt man zweckmäßig den Kolben herab und schüttelt ihn kräftig, wodurch das Natrium in feine Partikelchen verteilt und seine reduzierende Wirkung ungemein beschleunigt und erhöht wird. Unter häufigem Umschütteln kommt nochmals die ursprünglich angewandte Menge Alkohol in die stets stark siedende Lösung. Nach einer Stunde ist alles Metall aufgelöst; der Alkohol wird nun mit Wasserdampf abgeblasen. Der Zeitpunkt, von dem an die ersten Anteile der gebildeten Hydrylaminbase übergehen, läßt sich am Kühlrohr durch die eintretende Trübung leicht erkennen; die Ausdampfung wird abgebrochen, die Base in Äther aufgenommen, mit Wasser gewaschen und über Baryumoxyd getrocknet. Sie hinterbleibt nach Verdunsten des Lösungsmittels als gelbes, schwach riechendes Öl, ist mischbar mit Äther, Gasolin und Benzol, sehr schwer löslich in Wasser; wird sie stärker damit erhitzt, tritt Zersetzung ein. Zur Kristallisation konnte sie auf keine Weise gebracht werden. Zur Überführung in das Chlorhydrat versetzt man ihre Ätherlösung mit ätherischer Salzsäure bis zur neutralen Reaktion, saugt das in gelblichen Flocken ausgefallene Salz rasch ab und trocknet es im Exsikkator über Natronkalk. Der Versuch, seine Reinheit durch Titration (nach Volhard) zu bestimmen, scheiterte an der Unmöglichkeit, einen exakten Farbenumschlag beobachten zu können.

Das Salz ist stark hygroskopisch, eine Eigenschaft, die es auch nach mehrmaligem Umkristallisieren aus heißem Alkohol nicht verliert; es hat sogar den Anschein, als führe diese Operation eine Zersetzung herbei. Das Chlorhydrat färbt sich dunkler, schließlich schmutzig-grün und entwickelt dann, mit Natronlauge erwärmt, den Geruch nach Ammoniak, Benzaldehyd und Tetramethyl-m-phenylendiamin. Ein frisch dargestelltes, nicht umkristallisiertes Präparat erweist sich wesentlich beständiger gegen Alkali. Zur Analyse konnte das Salz nicht gebracht werden.

Vergeblicher Versuch zur Darstellung des Auramins vom Tetramethyl-2,4-diaminobenzophenon.

Die Schmelze aus dem Keton mit Salmiak und Chlorzink löst sich nur zum Teil in heißem Wasser. Aus dem ungelöst bleibenden Harz läßt sich durch Behandlung mit Alkohol, Äther und Natronlauge eine Base isolieren, deren ätherische Lösung rein gelb ist. Der wäßrige Teil der Schmelze liefert eine Base, die ein schwer lösliches Jodid gibt, und deren Ätherlösung orangegelb gefärbt ist. Aus den minimalen Rückständen der ätherischen Extrakte konnte kein kristallisierter, einheitlicher Körper erhalten werden.

II. Über den Einflufs von Substituenten auf die Basicität des Zentralkohlenstoffatoms in Triphenylmethanderivaten.

Einleitung und theoretischer Teil.

Die Darstellung wichtiger, in der Natur vorkommender Farbstoffe auf synthetischem Wege scheint der wissenschaftlichen Forschung den Anstoß gegeben zu haben, der Frage nach einem Zusammenhang zwischen Färbung und chemischer Konstitution näher zu treten. Man hatte sehr bald die Tatsache erkannt, daß das Auftreten von Farbe einerseits ein charakteristisches Merkmal größerer Klassen chemischer Verbindungen repräsentiere, andererseits zweifellos an die Existenz bestimmter Atomgruppierungen im Molekül geknüpft sei. Diese meist mehrwertigen Radikale zeigen als gemeinsames Verhalten die Fähigkeit, durch Aufnahme von Wasserstoff aus einem eigentümlich-ungesättigten Zustand in einen gesättigten überzugehen, wobei ein ungefärbter Leukokörper resultiert, der seinerseits wieder bei Oxydation in den Farbstoff umwandelbar ist.

C. Graebe[1]) war der erste, der 1867, gestützt auf seine Arbeiten über Chinon und die später in Gemeinschaft mit Liebermann ausgeführten Untersuchungen in der Anthracenreihe, den Gedanken aussprach und ihn unter anderem auch auf das Fuchsin übertrug, daß nämlich der farbzeugenden Gruppe vieler, durch Re-

1) B. 1, 106 [1868].

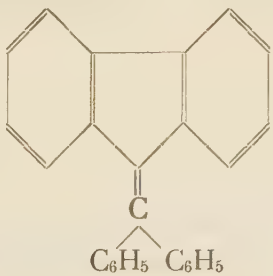
duktion in Leukoverbindungen überführbaren Farbstoffe eine dem Chinon analoge Struktur zugrunde liegen müsse.

Ungleich prägnanter gelangten einige Jahre später Graebes Ideen zur Ausbildung durch die Forschungen O. N. Witts,[1]) der engere Beziehungen zwischen Molekularstruktur und Farbe bei organischen Körpern nachwies und Wesen und Bildung gefärbter Kohlenstoffverbindungen von dem Zusammentreten verschiedener Faktoren abhängig erkannte. Die Gesetzmäßigkeiten, welche die Farbstoffnatur eines Körpers bedingt, gründen sich nach Witts Theorie auf die Anwesenheit einer farberzeugenden Gruppe, des Chromophors, und auf das Vorhandensein eines salzbildenden Radikals, des Auxochroms, wie Witt es nennt. Nur durch Zusammentreffen beider Faktoren tritt ein echter, eigentlicher Farbstoff zutage.

Nietzki hat das Verdienst, die Fittigsche Chinonformel in das Gebiet der Triphenylmethanfarbstoffe übertragen zu haben. An den Wittschen Anschauungen festhaltend, konnte man um so mehr die chinoïde Gruppe als Chromophor der Triphenylmethanfarbstoffe ansprechen, als sich immer wichtigere Stützpunkte fanden, welche die eigenartige Anordnung der doppelten Bindungen im Chinonsystem als farbverursachendes Moment erscheinen ließen. Spricht ja hierfür schon der Übergang der aromatischen Bindungen im Benzolmolekül in zyklisch-aliphatische bei Überführung des farblosen Hydrochinons in das gelb gefärbte Chinon.

Noch augenscheinlicher geht die Bedeutung der Eigenart in der Anordnung der aliphatischen Doppelbindungen aus einem Vergleich hervor zwischen dem von Thiele[2]) entdeckten Diphenylfulven und dem Biphenyldiphenylenäthen von V. Kaufmann:[3])

Diphenylfulven.



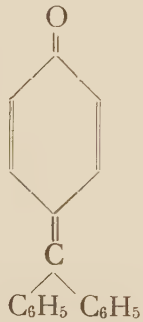
Biphenyldiphenylenäthen.

1) B. 9, 522 [1876].
2) B. 33, 666 [1900].
3) B. 29, 73 [1896].

Der Fulvenkörper mit seinen rein aliphatischen Doppelbindungen im Fünfring ist tiefrot, während der Übergang dieser beiden Bindungen in aromatische beim andern Kohlenwasserstoff ein fast vollkommenes Verschwinden der Farbe zur Folge hat.

Daß der ungesättigten C=O-Gruppe in bestimmten Fällen nicht der zu erwartende, farbegebende Effekt zukommt, lehrt eine Vergleichung des eben erwähnten Diphenylfulvens mit der von Bistrzycki[1]) aufgefundenen Muttersubstanz des Aurins, dem Fuchson:

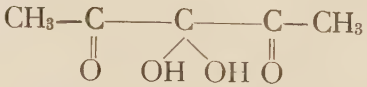
Diphenylfulven (blutrot).



Fuchson (orange).

Die beträchtlich tiefere Färbung des Kohlenwasserstoffs erklärt sich vielleicht daraus, daß der rein aliphatische Charakter seiner beiden Doppelbindungen im Fünfring durch Dazwischentreten der Carbonylgruppe im Chinonrest des Fuchsons eine merkbare Schwächung erfahren hat.

Fest steht die Tatsache, daß die Anhäufung von Ketogruppen farbvertiefende Wirkung äußert. So gibt beispielsweise das von F. Sachs und H. Barschall[2]) dargestellte, orangegelbe Triketopentan nach Wasseraufnahme einen farblosen Körper dieser Konstitution:



Die Erscheinung läßt sich nur durch den Übergang der einen Doppelbindung in zwei einfache Bindungen deuten, ein Vorgang,

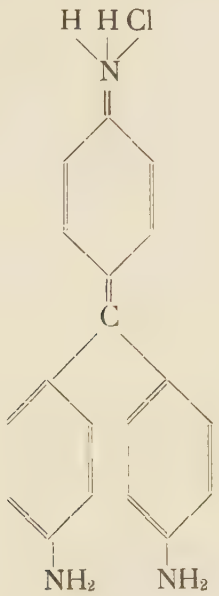
---

1) B. 36, 2335 [1903].
2) B. 34, 3047 [1901].

der wohl auch die nach den grundlegenden Arbeiten von Zinke, Auwers und Bamberger erwiesene Farblosigkeit der Chinole bedingt.

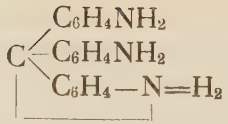
In offener Kohlenstoffkette sind die durch Schwefel oder Stickstoff substituierten Chromophore der Carbonylgruppe an farbvertiefendem Einfluß überlegen, wie die Beispiele des geschwefelten Michlerschen Ketons und des Auramins erläutern. Die farbsteigernde Wirkung der Ketimidgruppe tritt in hohem Maße in geschlossenem Kohlenstoffring zutage. Zwar hat Willstätter[1]) vor zwei Jahren in den Grundtypen, den Chinoniminen, einwandsfrei die Farblosigkeit nachgewiesen, allein es waren doch für die tatsächliche Existenz chinoider Struktur in den sich daraus ableitenden Indaminen, Indephenolen, Azinen und Thiazinen hinreichend viele experimentelle Grundlagen geboten.

Auch hatte schon die Nietzkische Formulierung des Fuchsins,

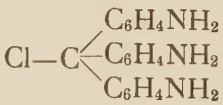


in der er, gegenüber der von Emil und Otto Fischer[2]) diskutierten,

1) B. 37, 4605 [1904].
2) B. 13, 2204 [1880].

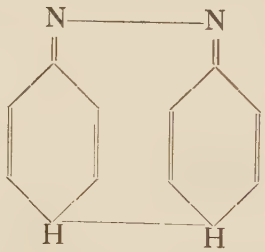


der Fittigschen Schreibweise des Chinons als Diketon Rechnung trug, allgemeinen Eingang in die Wissenschaft gefunden und der chinoiden Theorie der Triphenylmethanderivate derart Bahn gebrochen, daß einem Versuche Rosenstiehls,[1]) Rosanilinsalze als Carbinolester von dem Typus



zu erklären, kein dauerndes, ernsthaftes Interesse entgegengebracht werden konnte.

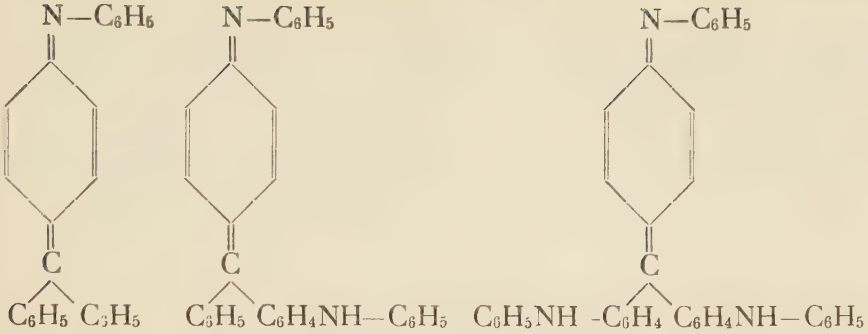
Der Siegeszug der Theorie war unaufhaltsam. Hantzsch erbrachte den Nachweis, daß die Oxy- und Aminoazokörper der Naphtalinreihe als Hydrazone von Naphtochinonen und -Chinoniminen aufzufassen seien. Nietzky unternahm es sogar, die Konstitution aller Azokörper auf einen gemeinsamen, chinoiden Grundtypus zurückzuführen, und glaubt durch seine Formulierung des freien Azobenzols



zugleich eine befriedigende Deutung der Benzidinumlagerung des Hydrazobenzols gegeben zu haben.

Als es endlich A. v. Baeyer und V. Villiger[2]) gelang, durch Darstellung typischer Derive des hypothetischen Diphenylmethylenchinonimines, wie der phenylierten Imine des Fuchsons, des Phenylaminofuchsons und des Diphenyldiaminofuchsons:

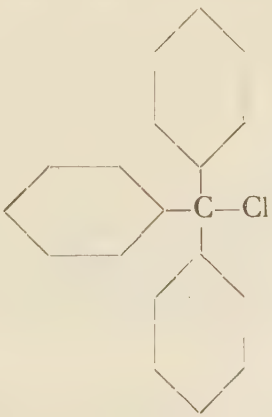
1) Bull. soc. chim. de Mulhouse LXIII 1893 pag. 195.
2) B. 37, 597, 2818 [1904].



Fuchsonphenylimin. Phenylaminofuchsonphenylimin. Diphenyldiaminofuchsonphenylimin.

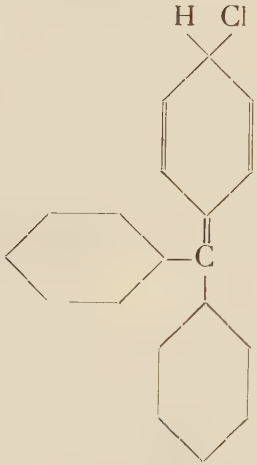
Licht in das komplizierte Problem der reinen Triphenylmethanfarbstoffe zu bringen, hatte die chinoide Theorie die denkbar breitesten und beweiskräftigsten Stützen erfahren.

Kehrmann kommt unstreitig das Verdienst zu, zuerst auf die basischen Eigenschaften des Kohlenstoffs hingewiesen zu haben. Von der Überlegung ausgehend, daß die Chinongruppe ein stark säurebildendes Chromophor darstelle, machte er in Gemeinschaft mit Wentzel[1]) den Versuch, die gefärbten Salze des Triphenylcarbinols auf eine chinoide Umlagerung im Molekül zurückzuführen. Mit der Annahme der Existenz zweier desmotropen Formen des Triphenylchlormethans, einer farblosen und einer gelbgefärbten, suchten die Forscher ferner die gefärbten Doppelsalze dieses Körpers mit Metallchloriden zu deuten. Das farblose Triphenylmethylchlorid sollte nun nach Kehrmanns Anschauung die bisher allgemein angenommene Struktur

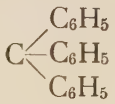


1) B. 34, 3815 [1901].

haben, während er der gefärbten Modifikation diese chinoide Konstitution zusprach:



Die Idee entsprang der zuerst von Norris und Sanders[1]) vertretenen Auffassung, wonach dem ungesättigten Kohlenwasserstoffe Gombergs nicht die Struktur des Triphenylmethyls,



sondern die eines Diphenylphenylenmethans

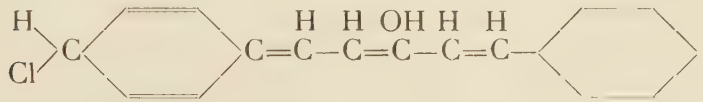
mit einem bivalenten Kohlenstoffatom zugrunde liegen sollte. Das gelbe Triphenylchlormethan dachte sich nun Kehrmann einfach durch Anlagerung von Salzsäure an das zweiwertige, basisch angenommene Kohlenstoffatom entstanden, das dabei vierwertig wird, ähnlich, wie das dreiwertige Stickstoffatom durch Säureaddition in den fünfwertigen Zustand übergeht. Während Gomberg[2]) die

---

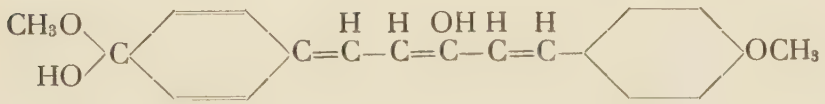
1) Am. chem. Journ. 25, 117 [1901].

2) Am. chem. Journ. 25, 315 [1901]; Journ. Am. Chem. Soc. 23, 496. B. 34, 2726 [1901].

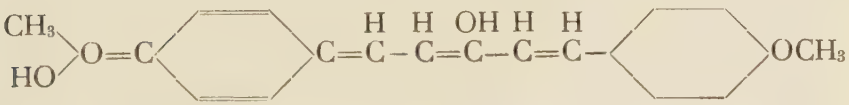
Haltlosigkeit dieser Formulierung seines Kohlenwasserstoffs mit einer Schärfe nachweisen konnte, daß die tatsächliche Existenz eines dreiwertigen Kohlenstoffatoms in dieser Verbindung allgemein anerkannt wird, übertrug Kehrmann seine Ansichten auch auf die Salze des Dibenzalacetons und schrieb beispielsweise dem von Claisen[1]) aufgefundenen, intensiv orangegefärbten Chlorhydrat diese Konstitution zu:



Vor vier Jahren traten nun auch v. Baeyer und Villiger[2]) an diese Fragen heran und prüften, um einen endgültigen Entscheid herbeizuführen, zunächst das Verhalten des Dianisalacetons gegen Säuren, von der Idee geleitet, daß hier im Falle der Chinonisierung eines Kernes bei der Salzbildung notwendigerweise eine Abspaltung von Methylalkohol erfolgen müsse. Im Sinne Kehrmanns sollte sich, unter Zugrundelegung eines zwei- oder vierwertigen Sauerstoffs, das Sulfat des Dianisalacetons von einer der beiden Basen herleiten:



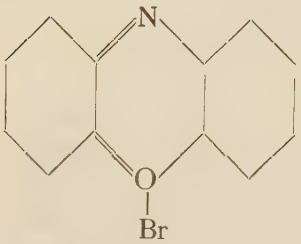
oder



Eine Abspaltung von Holzgeist wäre in beiden Fällen unausbleiblich. Wie v. Baeyer durch das Experiment lehrte, tritt diese Erscheinung selbst beim Kochen nicht ein, und dies Ergebnis ließ demnach auch die Kehrmannsche Ansicht über die Konstitution des Triphenylchlormethans bedenklich ins Wanken geraten. Schlecht-

1) Ann. d. Chem. 223, 142 [1884].
2) B. 35, 1191 [1902].

hin widerlegt war sie in dem Moment, als v. Baeyer und Villiger[1]) auf experimentellem Wege den schlagenden Beweis lieferten, daß auch in den Salzen methoxylierter Derivate des Triphenylcarbinols eine chinoide Struktur auszuschließen ist. Sie könnte ja dem, wie ein echter Triphenylmethanfarbstoff gefärbten Sulfat des Tri-p-anisylcarbinols nur dann eigen sein, wenn es durch Methylalkoholabsaltung zustande kommt oder eine ähnliche Konstitution aufweist, wie sie Kehrmann[2]) für das Azoxoniumbromid annimmt.



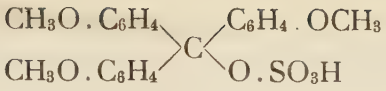
Azoxoniumbromid.

Sulfat des Tri-p-anisylcarbinols.

In letzterem Falle müßte eine Holzgeistabspaltung nicht unbedingt erfolgen. Das Experiment hat in keinem einzigen Falle das Auftreten von Methylalkohol ergeben, und auch die letzten Zweifel sah man beseitigt, als v. Baeyer an den Sulfaten der p-Trichlor- und p-Trijodtriphenylcarbinole nachwies, daß sie trotz ihrer enorm tiefen Farbe, keine chinoïde Gruppierung enthalten. Beide Salze hätten, falls chinoid konstituiert, mit einem Silbersalz unter Abspaltung von Halogensilber unter allen Umständen in Reaktion treten müssen. Aber selbst nach 24stündigem Stehen der Eisessig-Schwefelsäurelösung der Carbinole mit Silberacetat fand sich nicht die geringste Spur von Halogensilber gebildet. Den Grund der Färbung erblickt v. Baeyer also nicht in der Bildung eines chinoiden Systems, sondern in dem gleichen Umstande, der dem Dibenzalaceton und seinen methoxylierten Derivaten die Fähigkeit verleiht, mit Säuren gefärbte Salze zu liefern, und den er mit **Halochromie** bezeichnete. v. Baeyer kommt zu der Schlußfolgerung, daß eine Formulierung jener gefärbten Triphenylmethanabkömmlinge nach der Rosenstiehlschen Auffassung,

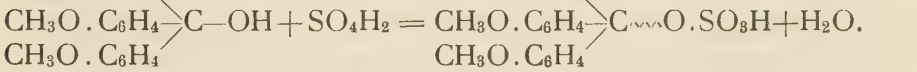
---

1) B. 35, 1198 [1902].
2) B. 32, 2601 [1899] Cf. auch Ann. d. chem. 322, 1 [1902].



worin sie zwar Schreibweise eines Esters, aber den Charakter eines Salzes besitzen, ihre chemische Natur am sinngemäßesten zum Ausdruck bringt; die Verbindungen selbst nennt v. Baeyer Carboniumsalze.

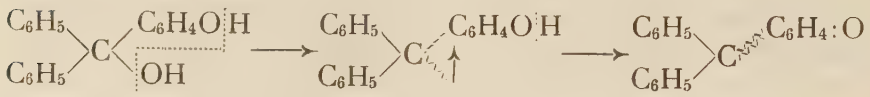
Physikochemische Messungen, insbesondere von Walden,[1]) haben die Existenz desmotroper Zustände von Triphenylmethanderivaten sehr wahrscheinlich gemacht. Auch Untersuchungen Gombergs[2]) wiesen darauf hin, daß gefärbten Modifikationen des Triphenylmethyls ein ionisierter, den ungefärbten dagegen ein nicht ionisierter Zustand eigentümlich sei. v. Baeyer hat diese Erfahrungen auf die von ihm dargestellten Salze dieser Reihe übertragen und gab in seinen Formulierungen der durch Säuren ionisierbar gedachten Valenz, von ihm Carboniumvalenz genannt, auch äußerlich durch einen Zickzackstrich Ausdruck. Bei dem Übergange des Tri-p-anisylcarbinols in das gefärbte Sulfat



gibt somit die Umwandlung einer gewöhnlichen Bindung in eine Carboniumbindung ein Bild für die Entstehung der Färbung, das Wesen der Halochromie erscheint hier graphisch veranschaulicht, und das basische Moment des Triphenylmethylkomplexes gekennzeichnet. Anders liegen die Verhältnisse beim Fuchson und seinen Derivaten, die ohne allen Zweifel chinoiden Typus vertreten. Daß die chromophore Natur der Chinongruppe nicht im Chinonrest an sich begründet, sondern lediglich an die doppelten Bindungen des Systems geknüpft ist, dafür sprechen die gewichtigen Gründe, die eingangs bereits Erörterung gefunden haben. Wenn nun aber bei der Bildung des Fuchsons aus dem p-Oxytriphenylcarbinol durch Abtrennung des Carbinolhydroxyls vom Methankohlenstoff der Triphenylmethylrest für den Augenblick in Existenz tritt, so erscheint es ganz erklärlich, daß dessen Carboniumvalenz mit der in Betracht kommenden ein-

1) Zeitschr. f. physik. Chem. 43, 385 [1903]. B. 35, 2018 [1902].
2) B. 35, 3397 [1902].

fachen Bindung zu einer eigenartigen Doppelbindung zusammenfließt, die v. Baeyer als Carboniumdoppelbindung bezeichnet. Folgendes Schema soll die einzelnen Phasen wiedergeben:



Eine überaus wichtige Rolle spielt dabei die Basizität des Triphenylmethylkomplexes, die übrigens verständlich wird, wenn man bedenkt, daß tertiäre Alkohole, wie Henry[1]) es auch für solche der aliphatischen Reihe bewiesen hat, Säuren gegenüber sich genau wie Alkali verhalten. Die esterartigen Verbindungen werden also zu Salzen, wenn der positive Triphenylmethylrest noch stärker positiv, oder, was denselben Effekt haben muß, wenn die negative Komponente noch stärker negativ gemacht wird. Beide Einflüsse müssen sich naturgemäß dahin äußern, den Ionisationszustand der einen in Frage kommenden Bindung zu erhöhen, oder, in der Sprache v. Baeyers ausgedrückt, sie müssen ein Carboniumvalenz entstehen lassen. Für den ersten Fall bietet das Tri-p-anisylcarbinolsulfat oder das Phenolphtaleïnnatrium ein Beispiel. Indem hier positive Natriumatome die Hydroxylwasserstoffe des Phenolphtaleïns ersetzen, geht die esterartige Laktongruppe, dank der Bildung einer Carboniumbindung, in ein inneres Salz über, und es entsteht Farbe. Für den zweiten Fall, in dem die Carboniumbindung einem stärker Negativwerden des negativen Teils ihr Zustandekommen verdankt, sei hier als Beispiel das intensiv gefärbte Zinnchloriddoppelsalz des Triphenylchlormethans angeführt.

Wir können mithin den Kernpunkt der Betrachtungen dahin zusammenfassen: Die Farbe der Salze des Triphenylcarbinols, seiner Halogen- und Methoxyl-Derivate liegt in der einfachen Carboniumvalenz begründet. Je größer ihre Bildungstendenz, d. h. je basischer der Triphenylmethylkomplex wird, desto mehr vertieft sich die Färbung. Alle positiven Einflüsse, mögen sie auf einen oder mehr Phenylreste verteilt sein, konzentrieren sich also in ihrer Wirkung im Methankohlenstoffatom, die Gesamtsumme der basischen Energie kommt hier zur Geltung.

1) Comp. rend. CXLII, 129 [1906.]

v. Baeyer hat diesen

Einfluſs auf die Basicität des Zentralkohlenstoffatoms

eingehend studiert, und ihm gebührt das Verdienst, Gesetzmäßigkeiten erkannt zu haben, die ihn in seiner zweiten Abhandlung über Dibenzalaceton und Triphenylmethan zur Aufstellung des

Potenzengesetzes

führten.[1])

Triphenylcarbinol ist eine schwache Base, die sich indessen durch sukzessive Einführung von Methoxylgruppen in eine ziemlich starke Base verwandeln läßt. Es hat sich nun dabei die eigentümliche Erscheinung gezeigt, daß der die Basicität steigernde Einfluß der OCH_3-Gruppe nicht, wie man erwarten könnte, additiver Natur ist; er wächst vielmehr in seiner Potenz. Als direktes Maß für die Basicität tritt in v. Baeyers Messungsmethode diejenige Menge verdünnten Alkohols, welche die gefärbten Lösungen äquimolekularer Quantitäten der Carbinole in Eisessig-Schwefelsäure entfärbt.

Das auffallende Resultat ließ es wünschenswert erscheinen, die von v. Baeyer nicht untersuchten Glieder der Reihe kennen zu lernen, und Zweck dieser Arbeit war es namentlich, die Stichhaltigkeit des für die Parareihe durchgeführten Potenzengesetzes auch in der Ortho- und Metareihe zu prüfen. Ich habe daher die Darstellung des Diphenyl-o-anisyl- und des Phenyldi-o-anisylcarbinols, sowie der beiden analogen Metaverbindungen hauptsächlich in der Absicht unternommen, die positiven Einflüsse der Methoxylgruppen auf die Basicität des Zentralkohlenstoffatoms zu studieren. Als wichtigstes Ergebnis nach dieser Richtung hin haben die Untersuchungen die eklatante Bestätigung des v. Baeyerschen Potenzengesetzes gebracht. Die Erfahrungen lassen sich in folgende zwei Sätze zusammenfassen:

1. Die Basicität des Zentralkohlenstoffatoms im Triphenylcarbinol wird durch Methoxylgruppen am stärksten in Para-, weniger stark in Ortho-, am schwächsten in Metastellung gesteigert.
2. Gleichmäßig für die Ortho-, Meta- und Parareihe wächst die Basicität des Zentralkohlen-

---

1) B. 35, 3013 ff. [1902].

stoffatoms mit der Zahl der eingeführten Methoxylgruppen in der Weise an, daß sie im Di-o- bezw. Di-m- bezw. Di-p-anisylphenylcarbinol der zweiten Potenz, im Tri-o- bezw. Tri-m- bezw. Tri-p-anisylcarbinol der dritten Potenz der für die entsprechenden Monoverbindungen gefundenen Größe gleichkommt.

Hat man, um ein Beispiel anzuführen, unter Zugrundelegung der Basicität des Triphenylcarbinols als Einheit, für das Tri-m-anisylcarbinol den Wert **5,95** gefunden, so berechnet sich algebraisch daraus der Wert für

Mono-m-anisyldiphenylcarbinol $= \sqrt[3]{5{,}95} = 1{,}8$ und für

Di-m-anisylphenylcarbinol $= \sqrt[3]{5{,}95^2} = 1{,}8^2 = 3{,}28$.

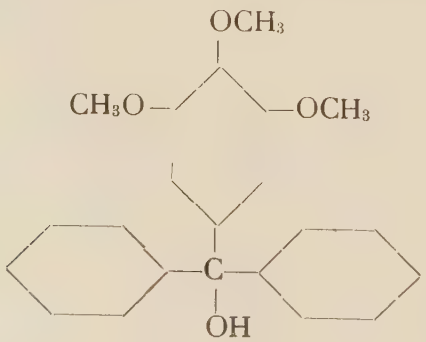
Durch Messung habe ich gefunden für

Mono-m-anisylphenylcarbinol 1,79 [berechnet 1,81], für

Di-m-anisylphenylcarbinol 2,45 [berechnet 3,28].

Wenngleich alle ermittelten Zahlen nur als relative Annäherungswerte zu betrachten sind, so geht doch aus ihnen die Gesetzmäßigkeit der progressiven Steigerung der durch Anhäufung von Methoxyl bedingten Basicität des zentralen Kohlenstoffatoms unzweideutig hervor.

Es war nun auch von Interesse zu wissen, in welcher Weise der positive Charakter des Methankohlenstoffatoms modifiziert wird, wenn mehrere Methoxylgruppen auf einen Benzolrest vereinigt sind. Dieser Frage suchte ich durch eine Untersuchung des [3,4,5]-Trimethoxytriphenylcarbinols



eine experimentelle Grundlage zu geben. Die Verbindung wurde nach der eleganten Grignardschen Methode aus

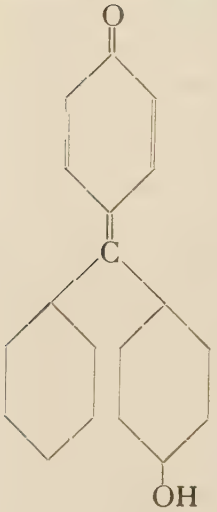
dem durch Graebes[1]) Arbeiten bekannt gewordenen Trimethyläthergallussäuremethylester mit Bromphenylmagnesium erhalten. Das Carbinol löst sich in Eisessig-Schwefelsäure mit prachtvoller, tiefblaustichiger, an Fuchsin erinnernden Farbe; leider versagte zur Messung der Basicität die Titrationsmethode in diesem Falle vorkommen, da kein exakter Farbenumschlag zu beobachten war. Somit ließen sich nur Vermutungen hegen. Die, selbst auf Zusatz von sehr viel Alkohol immer noch tief zitronengelbe Lösung des Carbinols spricht an sich für starke basische Beeinflussung des Methankohlenstoffatoms. Diese gesteigerte Wirkung erklärt sich, falls man von einer eventuellen gegenseitigen Beeinflussung der Methoxylgruppen absieht, möglicherweise aus dem Umstand, daß der basische Gesamteinfluß der Substituenten sich auf einen Phenylkern konzentriert und nicht, wie z. B. im Tri-o-anisylcarbinol, auf drei Reste verteilt ist. In ganz ähnlichem Sinne deutet ja auch v. Baeyer die Erscheinung, daß das p-Anisyldiphenylcarbinol weitaus stärkeren positiven Charakter trägt, als das durch eine Metoxylgruppe in Parastellung substituierte Dibenzalaceton. Hier verteilt sich eben der basisch machende Einfluß des Substituenten auf einen größeren Komplex, als beim Triphenylmethanderivat.

Treten wir nun mit diesen Ergebnissen an einen Vergleich zwischen den Anisylcarbinolen und den entsprechenden Phenolverbindungen heran, so läßt sich eine Reihe bemerkenswerter Beziehungen ableiten, namentlich hinsichtlich der Beeinflussung der Basicität des Zentralkohlenstoffatoms durch Substituenten.

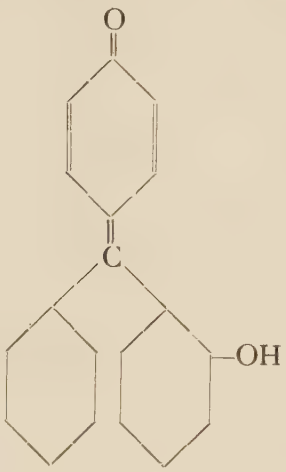
Wie v. Baeyer zeigte, lösen sich die hydroxylhaltigen Derivate des Triphenylcarbinols mit Farbe in Schwefelsäure, farblos dagegen in Alkalien und lassen sich, soweit parasubstituierte in Betracht kommen, durch Wasserabspaltung in Chinone verwandeln. Die Muttersubstanz dieser Chinone ist das Fuchson:

1) Ann. d. Chem. 340, 219 [1905].

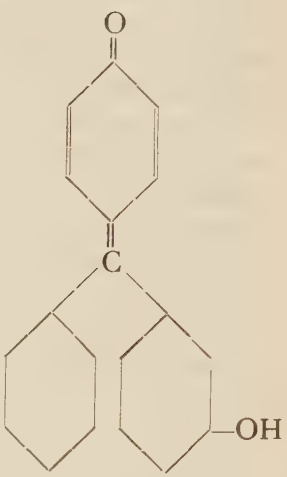
Zunächst prüfte v. Baeyer das Verhalten der drei Oxyfuchsone,



p-Oxyfuchson (Benzaurin).



o-Oxyfuchson.



m-Oxyfuchson.

von denen Benzaurin schon früh bekannt war, gegen Alkalien, und konstatierte höchst auffällige Verschiedenheiten. Werden nämlich die drei Verbindungen in überschüssigem Alkali gelöst, so geht die blaurote Farbe des o- und die rote des m-Oxyfuchsons unverhältnismäßig rasch zurück gegenüber der violetten des Benzaurins. Wenn aber das Verschwinden der Farbe auf den Übergang des Chinons in das farblose Carbinol durch Wasseranlagerung zurückzuführen ist, so bietet, wie v. Baeyer schloß, die Zeitdauer des Bestehens der Farbe zugleich ein Maß für die Beständigkeit des Chinons. Die Umkehrung des Prozesses gibt das entgegengesetzte Bild. Während Essigsäure aus den entfärbten alkalischen Lösungen das p-Oxyfuchson als solches zur Abscheidung bringt, werden o- und m-Oxyfuchson als farblose Carbinole gefällt, die ganz allmählich in das orangegefärbte Chinon übergehen. War also beim Benzaurin die Rückbildung des Chinons außerordentlich erleichtert, so konnte das nur durch ein Labilerwerden des Carbinolhydroxyls, d. h. durch erhöhte Neigung zur Anhydridbildung verursacht sein. Wie ein Vergleich mit Basen der anorganischen Chemie lehrt, ist jedoch dieses Labilerwerden des Hydroxyl nur Folge des Anwachsens der Basicität des Stammkohlenstoffatoms. Wir kommen also zu zu diesem Schluß: Wie in den

Anisylcarbinolen die Methoxylgruppe, so steigert in den Phenolabkömmlingen das Hydroxyl in Parastellung den basischen Charakter des Methankohlenstoffatoms am stärksten. Der schlagendste Beweis dafür ist ja das Aurin. Durch drei paraständige Hydroxyle ist hier die Basicität derart angewachsen, daß die Wasserabspaltung von selbst erfolgt und die Anhydridform überhaupt nur die beständige geworden ist.

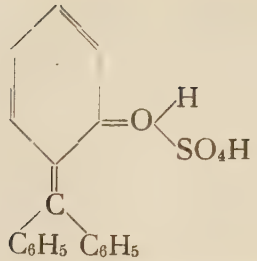
Die Tatsache, daß paraständige Hydroxylgruppen gegenüber solchen in Ortho- und Metastellung eine unverhältnismäßig größere Steigerung der Basicität des Zentralkohlenstoffatoms hervorzurufen vermögen, dürfte zu einem Schluß auf die Existenz bezw. Nichtexistenz von Ortho- und Meta-Chinonen in dieser Reihe berechtigen. Erscheint doch diese Frage, angesichts moderner Spekulationen, wie sie, unter andern Hantzsch,[1]) gelegentlich einer Arbeit über die Konstitution von Nitrophenoläthern zum Gegenstand eingehender Erörterungen macht, brennender als je. Um sie wenigstens nach der Richtung hin, die uns bei Betrachtungen über die Struktur von Oxytriphenylmethanderivaten interessiert, der Lösung einen Schritt näher zu bringen, war vor allem eine genaue Kenntnis der einfachsten Glieder der Ortho- und Metareihe für die Theorie von Bedeutung.

Durch das Studium namentlich des o-Oxy- und m-Oxytriphenylcarbinols wurde in dieser Arbeit versucht, das experimentelle Material auszudehnen und Resultate zu fördern, die geeignet erscheinen, wenn nicht einen endgültigen Entscheid, so doch eine wesentlich schärfere Kritik dieser Frage zuzulassen.

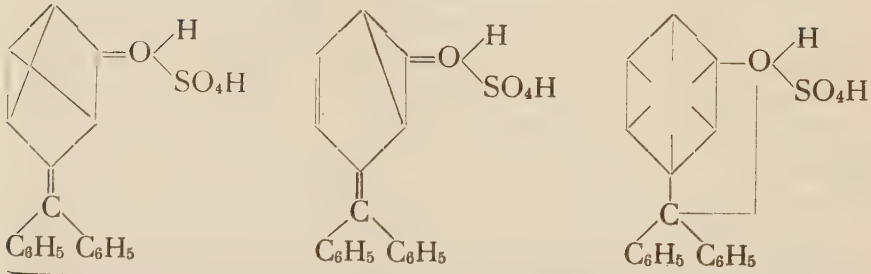
Als Ausgangspunkt der Untersuchungen diente das gemeinsame, charakteristische Verhalten dieser Verbindungen, mit starken Säuren intensive Färbungen zu geben. Das o-Oxytriphenylcarbinol löst sich beispielsweise in Eisessig-Schwefelsäure mit tief kirschroter Farbe auf; wird indes diese Lösung in Wasser gegossen, so tritt momentan vollkommene Entfärbung ein. Die braunrote Farbe des m-Oxytriphenylcarbinols im gleichen Solvens verschwindet augenblicklich beim Verdünnen mit Wasser. Läge diesen Salzen eine auf Grund der Vierwertigkeit des Sauerstoffs bedingte chinoide Konstitution zugrunde,

---

1) B. 39, 1084 [1906].



[Sulfat des o-Oxytriphenylcarbinols.]

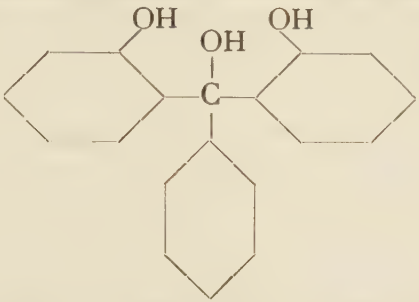


[Sulfat des m-Oxytriphenylcarbinols.]

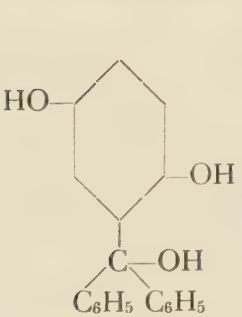
müßte bei der hydrolytischen Spaltung das freie Chinon offenbar für den Augenblick am Auftreten einer Färbung sich beobachten lassen. Die Erscheinung tritt indes nur bei paraständige Hydroxylgruppen tragenden Carbinolen, wie Benzaurin oder Aurin, zutage, die die freiwillig in saurer Lösung erfolgte Chinonisierung durch Gelbfärbung anzeigen. War aber, wie wir bei diesen Verbindungen gesehen haben, die wechselnde Beständigkeit der Chinongruppe nur Folge differenzierter basischer Einflüsse auf das Methankohlenstoffatom, so findet die momentane Entfärbung beim o-Oxy- und m-Oxytriphenylcarbinol nur darin ihre Erklärung, daß die basisch machende Wirkung von Hydroxyl in Ortho- und noch mehr in Metastellung eine verschwindende gegenüber der Parastellung ist, und die Existenz von Ortho- oder Meta-Chinoiden in dieser Klasse ist aufs höchste unwahrscheinlich gemacht. Der Grund für die Färbung dieser Säureverbindungen ist also keineswegs in der Bildung einer Chinongruppe, sondern in dem halochromen Charakter des Triphenylmethylkomplexes zu suchen. Die ausschlaggebenden Momente, die für die Anisylderivate maßgebend waren, finden wir bei den Phenolabkömmlingen des Triphenylcarbinols wieder; den Schlüssel zum Verständnis ihres Verhaltens, Säuren wie Alkalien gegenüber, bietet uns die Basicität des Zentralkohlenstoffatoms. Der Wert einer maßanalytischen

Bestimmung dieses so überaus bedeutungsvollen Faktors in einer Weise, wie sie bei den Anisylcarbinolen zur Durchführung gelangte, läßt sich wohl kaum von der Hand weisen.

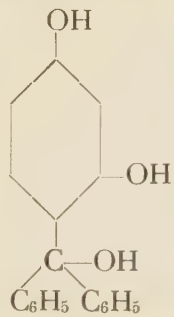
Leider gelang es mir nicht, das Di-o-oxytriphenylcarbinol



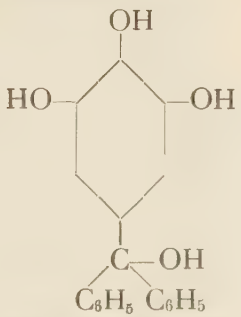
zugänglich zu machen. Der Weg, von dem freien 2,2′-Dioxybenzophenon durch Kondensation mit Brombenzol nach Grignard dahin zu kommen, schien wegen der durch die beiden orthoständigen Hydroxyle begünstigten Xanthonringschließung aussichtslos. Diesen Mißstand durch Benzoylieren der Hydroxylgruppen zu beseitigen, führt indessen auch nicht zum Ziel. Als Einwirkungsprodukt von Bromphenylmagnesium auf die ätherische Lösung der Dibenzoylverbindung resultiert nämlich Triphenylcarbinol (und Xanthon), der Benzoylrest spielt mithin bei der Reaktion die Rolle des Benzoesäureesters. Da auch die Abspaltung von Methyl in den Anisylcarbinolen, die bekanntlich nur in der Parareihe zu den analogen Phenolverbindungen führt, unausführbar, und die Erreichung des Zieles immer fraglicher geworden war, wurde von einer Messung der Basicität der Oxytriphenylcarbinole Abstand genommen. Hingegen beschäftigt sich die Arbeit noch mit dem Studium einiger in einem Kern mehrfach hydroxylierter Abkömmlinge dieser Reihe. Zur Untersuchung gelangten folgende drei Verbindungen,



[2,5]-Dioxytriphenylcarbinol.

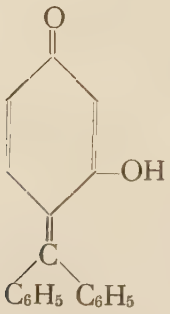


[2,4]-Dioxytriphenylcarbinol.

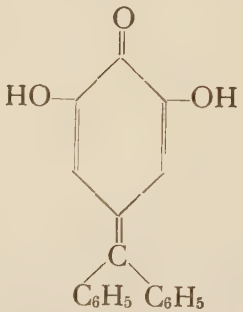


[3,4,5]-Trioxytriphenylcarbinol.

die mit Säuren höchst charakteristische, intensive Färbungen geben. Sehen wir von einer gegenseitigen Beeinflussung der Phenolhydroxyle ab, so würde die Bildung von Fuchson aus p-Oxytriphenylcarbinol bezw. die indifferente Wirkung ortho- und metaständiger Hydroxylgruppen den Übergang von [2,4]-Dioxy- und [3,4,5]-Trioxytriphenylcarbinol in Chinone nicht unmöglich erscheinen lassen.



[2]-Oxyfuchson.



[3,5]-Dioxyfuchson.

Wenn aber Bildung und Beständigkeit des Chinons nur Folge gesteigerter Basicität des Methankohlenstoffatoms darstellt, so war hier eine chinoide Umlagerung ausgeschlossen. Folgende Überlegung dürfte diesen Schluß rechtfertigen: Einfach hydroxylierte Kohlenwasserstoffe weisen nur schwach saure Eigenschaften auf, während der Säurecharakter der Oxychinone ein ganz außerordentlicher ist. In obigen Fällen würde also die Chinonisierung eines Kernes alle Momente zur Geltung bringen, die ihrem tatsächlichen Zustandkommen nachgewiesenermaßen entgegenwirken. Den experimentellen Beweis konnte ich indes nicht durchführen, da ich mich vergeblich bemühte, die Carbinole in ganz reine, kristallisierte Form zu bringen.

Betrachten wir endlich von dem hinsichtlich der Anisyl- und Phenol-Derivate des Triphenylcarbinols behaupteten Standpunkt die eigentlichen Anilinfarbstoffe, so läßt sich ein überaus inniger Zusammenhang mit jenen Verbindungen erkennen. Die Rosaniline repräsentieren die Analoga der Aurine. Ein Vergleich des Wassers mit dem Ammoniak, des Phenols mit dem Anilin macht es klar, in welch gesteigertem Grade die bei den Oxyfuchsonen maßgebenden basischen Momente bei den amidierten Derivaten zum Ausdruck kommen müssen.

Fuchsonimin ist eine sehr schwache Base, die bei Wasserausschluß momentan Polymerisation erleidet und sich in wäßriger Lösung, wie Fuchson, in das Carbinol umwandelt. Dementsprechend sind auch ihre Salze höchst labil; sie werden schon durch Pyridin zersetzt. Die geringen basischen Eigenschaften des Fuchsonimins liegen augenscheinlich in dem von Willstätter[1]) festgestellten, schwach positiven Charakter der Chinonimingruppe begründet. Durch Zutritt einer zweiten, paraständigen Amidogruppe wird die Beständigkeit der Base dereits derart gehoben, daß die Polymerisation in trockner Benzollösung erst im Zeitraum eines Tages vor sich geht, auch zeigt das Chlorid, das Doebnersche Violett, das zwar von kohlensaurem Natron noch leicht zersetzt wird, doch schon, wie Benzaurin, eine recht stabile Chinonform. In der Homolkaschen Base schließlich haben zwei paraständige Amidogruppen die Basicität des Zentralkohlenstoffatoms dermaßen gesteigert, daß die Neigung des Chinoniminkernes zur Polymerisation eine verschwindend kleine, seine Beständigkeit dagegen, besonders in Salzform, eine überaus große geworden ist: Fuchsin ist stark basisch, liefert ein beständiges Carbonat und existiert, wie Aurin, nur in der chinoiden Form.

Experimentell wird es noch zu erweisen sein, ob die Steigerung der Basicität sich in einer dem Potenzengesetz ähnlichen Weise vollzieht. Diese Übereinstimmung mit den Körpern der Auringruppe geht jedenfalls aus diesen Beobachtungen hervor, daß die enorm hohe Basicität des Fuchsinkomplexes, d. h. die mit Eintritt von Amidogruppen in Parastellung wachsende Festigkeit des Chinoniminrestes lediglich auf ein stärker Positivwerden des Methankohlenstoffatoms zurückzuführen ist.

Damit im Einklang stehen nun auch die Tatsachen, die wir hinsichtlich der Färbung und Beständigkeit ihrer Salze beobachten. v. Baeyer und Villiger[2]) haben in der vierten Mitteilung über Dibenzalaceton und Triphenylmethan ein außerordentlich unbeständiges, sirupöses Farbsalz des p-Aminotriphenylcarbinols beschrieben. Wir können hier noch nicht von einem eigentlichen Farbstoff reden; ein solcher wird erst resultieren, wenn die basischen Eigenschaften

1) B. 37, 1494 [1904].
2) B. 37, 601 [1904].

des Methankohlenstoffatoms durch eine zweite, in wirksamer Stellung hinzutretende NH_2-Gruppe so erhöht wird, daß der Chinoniminkern und mit ihm das Fuchsonimoniumsalz [zuungunsten des Carbinolsalzes] beständigen Charakter annehmen kann, wie wir es im Doebnerschen Violett realisiert finden. Bezüglich der mit der Basicität des Zentralkohlenstoffatoms wachsenden Vertiefung der Farbe tritt jener Unterschied beträchtlich schärfer bei den methylierten Derivaten hervor. Die Farbe der Salze des p-Dimethylaminotriphenylcarbinols ist fast ebenso schwach, als die der nicht alkylierten Verbindungen, während der Eintritt einer zweiten Dimethylaminogruppe in Parastellung die Bildung eines tiefgrünen Farbstoffs zur Folge hat. v. Baeyer wies nach, daß nur paraständige Aminogruppen farbsteigernde Wirkung ausüben, in Metastellung dagegen keinen, in Orthostellung sogar antiauxochromen Einfluß ausüben, insoferne, als sie die durch eine p-Aminogruppe verursachte Färbung aufzuheben imstande sind. Das in dieser Arbeit näher untersuchte m-Dimethylaminotriphenylcarbinol löst sich, wie das von v. Baeyer dargestellte Malachitgrün der Orthoreihe, in Säuren farblos, das der Metapararеihe mit orangegelber Farbe. Es kann also auch keine Erhöhung der Basicität des Zentralkohlenstoffatoms durch Ortho- oder Meta-Amidogruppen stattgefunden haben; eine solche müßte sich ja durch ein Anwachsen der Festigkeit der Chinongruppe und eine dadurch bedingte Vertiefung der Farbe kundgegeben haben.

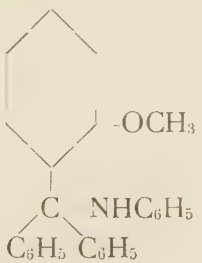
Diese Beobachtungen v. Baeyers lassen indes noch einen zweiten Schluß zu. Wären nämlich diese Salze nach der Rosenstiehlschen Auffassung als Carbinolester zu betrachten, könnte man sich die Unwirksamkeit ortho- und metaständiger Auxochrome gegenüber solchen in Parastellung absolut nicht erklären; ihr Einfluß steht vielmehr, wie wir erkannt haben, im engsten Zusammenhang mit einer chinoiden Gruppe, die ihn durch Vermittlung des Methankohlenstoffatoms je nach Stellung der Auxochrome stark oder gar nicht zur Geltung bringt.

Somit kann die chinoide Natur der Anilinfarbstoffe als bewiesen angesehen werden. Der Chinongruppe kommt hingegen nur insofern eine Bedeutung zu, als von ihrer Festigkeit die Güte des Farbstoffes abhängt, und in ihrer Begleitung schon schwache salzbildende Radikale, wie Hydroxyl und Amidogruppe, den Effekt äußern, intensive, wasserlösliche Farbstoffe hervorzubringen. Gerade in diesem letzteren

Punkt tritt nun auch der Hauptunterschied mit den Anisylcarbinolen zutage, deren Salze, infolge Hydrolyse, sich nicht als solche mit Farbe in Wasser lösen, für Zwecke der Färberei daher völlig untauglich sind. Das wesentlichste Moment, das bei den Körpern der Aurin- wie der Fuchsingruppe für die Brauchbarkeit des Farbstoffs maßgebend wird, bleibt die Basicität des Zentralkohlenstoffatoms, und von diesem Gesichtspunkte aus konnte v. Baeyer mit Recht die Auffindung des Potenzengesetzes „als wichtigstes Ergebnis seiner Arbeiten auf diesem Gebiete" betrachten.

Nach diesen allgemeinen theoretischen Erörterungen, deren experimentelle Grundlage mit das Studium der in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen bot, sei über dieselben noch ein kurzer Überblick gegeben, so weit sie durch charakteristische Reaktionen oder Derivate spezielleres Interesse beanspruchen.

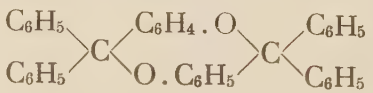
v. Baeyer[1]) hat gefunden, daß sich Tri-p-anisylcarbinol, mit Anilin und Benzoesäure erhitzt, in einen tiefblauen Farbstoff umwandelt, der von dem Forscher als Triphenylpararosanilin angesprochen wurde. Den Vorgang erklärt sich v. Baeyer aus der primären Bildung des Carbinolanilides und sekundärer Umlagerung desselben unter Methylalkoholabspaltung zu einem phenylierten Chinonimin bezw. aus einer Wiederholung dieses Prozesses. Die Richtigkeit dieser Interpretation konnte v. Baeyer später[2]) am Diphenyl-p-anisylcarbinol dartun, dessen Anilid bei der Behandlung mit Eisessig oder andern organischen Säuren unter Lostrennung von Holzgeist in Fuchsonphenylimin übergeht. Ich habe versucht, diese merkwürdige Reaktion auf die o-Reihe zu übertragen, jedoch mit negativem Erfolge. Das Diphenyl-o-anisylcarbinolanilid dieser Konstitution,



1) B. 35, 3027, 3030 [1902].
2) B. 37, 608 [1904].

welches, im Gegensatz zu dem der Parareihe, in schön kristallisierter Form aus dem Chlormethan mit Anilin zugänglich ist, gab mit Benzoesäure erhitzt nicht die geringste Spur einer Färbung, auch das o-Oxytriphenylcarbinol, von dem man an sich die leichtere Bildung eines Chinonimins hätte erwarten können, verhielt sich beim Erhitzen mit Anilin und Benzoesäure völlig indifferent. Bei den metasubstituierten Oxy- und Methoxy-Derivaten erscheint eine derartige Umlagerung zu einem Imin vollends ausgeschlossen, da man sie ja als Folge der mit Anwachsen der Basicität Hand in Hand gehenden Steigerung der Aktivität des Carbinolhydroxyls zu betrachten hat.

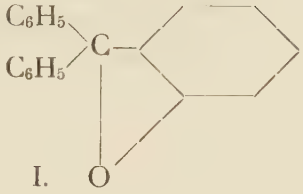
R. Hallensleben[1]) hat das p-Fuchson durch Erhitzen des p-Oxytriphenylcarbinols über seinen Schmelzpunkt erhalten. Das oben erwähnte o-Oxytriphenylcarbinol spaltet unter den gleichen Bedingungen ebenfalls Wasser ab, wie sich deutlich beobachten läßt; auch hinterbleibt ein alkaliunlöslicher Körper, dessen schwach gefärbte, nicht tingierende Benzollösung indessen absolut nicht die Annahme einer chinoiden Substanz rechtfertigt. Der Körper ist dazu auch viel zu beständig, verträgt andauerndes Kochen in Lauge, ohne sich irgendwie zu verändern. Abgesehen von seiner Entstehungsweise mußte gerade letzteres Verhalten den Gedanken von der Hand weisen, es könne eine ähnliche Anhydroverbindung vorliegen, wie sie v. Baeyer und Villiger[2]) aus den sauerstoffreien Salzen des p-Aminotriphenylcarbinols und später H. Basset[3]) aus denen des o-Aminotriphenylcarbinols durch Behandlung mit Basen erhalten haben. Beide Anhydridverbindungen sind durch Säuren leicht aufspaltbar; es müßte sich demnach auch ein Anhydrokörper aus dem o-Oxytriphenylcarbinol, dem in Anlehnung an die Formulierung von v. Baeyer[4]) diese Konstitution zugrund läge,



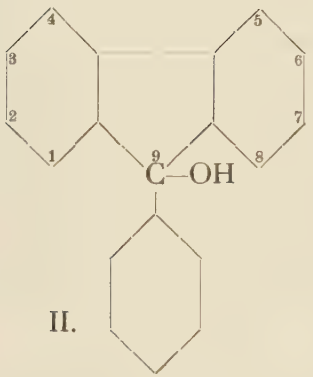
beim Erwärmen mit Alkalien in das Carbinol zurückverwandeln lassen. Da dies, wie gesagt, nicht der Fall war, und eine Analyse gut auf die Zusammensetzung 1-o-Oxytriphenylcarbinol $-1H_2O$

1) Vgl. R. Hallensleben, Inaug.-Diss. [1904].
2) B. 37, 603 [1904].
3) Vgl. hierüber v. Baeyer u. Villiger, B. 37, 3196 [1904].
4) B. 37, 2878 [1904].

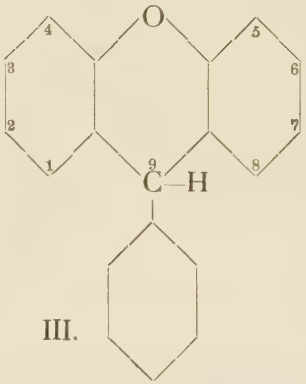
stimmte, konnten für die Struktur der Verbindung noch folgende drei Formeln in Betracht kommen.



I.



II.



III.

Die Entstehung eines Vierringes, wie sie bei der Klasse von Verbindungen wohl ganz ohne Analogie ist, dürfte die Annahme der Formel I ausschalten. Zwischen beiden andern war die Entscheidung leicht zu treffen. Das 9-Oxy-9-Phenylfluoren (Formel II) ist von Ullmann und Wurstemberger[1]) aus Fluorenon und Bromphenylmagnesium erhalten und beschrieben worden. Als charakteristisch für das Carbinol geben die Autoren seine gelbbraune Lösung in englischer Schwefelsäure an. Der von mir aus dem o-Oxytriphenylcarbinol erhaltene Körper zeigte diese Färbung nicht und hatte überdies einen um 40° höheren Schmelzpunkt. Es hat sich dagegen herausgestellt, daß er absolut identisch ist mit dem von Ullmann und Engi[2]) dargestellten 9-Phenylxanthen (Formel) III). Außer in der Übereinstimmung des Schmelzpunktes (145°) zeigt die Verbindung alle für das Xanthenderivat angeführten Eigenschaften. Ein Vergleichspräparat, das ich nach der Ullmannschen Vorschrift aus Xanthon und Phenylmagnesium-

1) B. 37, 73 [1904].
2) B. 37, 2373 [1904].

bromid und darauffolgende Reduktion des Carbinols mit Zinkstaub herstellte, ließ die Identität beider Substanzen nach allen Richtungen hin lückenlos erkennen. Besonders scharf ist die mit Bleisuperoxyd hervorgerufene Oxydation zum 9-Phenylxanthydrol, für das die außerordentlich intensive, an alkalische Fluoresceïnlösungen erinnernde Fluorenscenz seiner Eisessig-Schwefelsäurelösung charakteristisch ist.[1])

Zur Erklärung dieses (eigentümlichen) Ringschlusses, der sich besonders glatt bei der Destillation des o-Oxytriphenylcarbinols unter vermindertem Druck vollzieht, muß man die Annahme einer erhöhten Tendenz zur Bildung der Pyronsauerstoffbrücke heranziehen, deren Zustandekommen eine gleichzeitige Reduktion des Carbinols zum Methan durch die beiden freiwerdenden Wasserstoffe zur Folge hat.

Merkwürdig bleibt, daß das von mir untersuchte [2,5]-Dioxytriphenylcarbinol, von dem sich ein Ringschluß wohl hätte vermuten lassen, keinerlei Neigung zeigte, in das 7-Oxy-9-Phenylxanthen überzugehen; bei höherem Erhitzen trat tiefgreifende Zersetzung ein. Das [2,4]-Dioxytriphenylcarbinol konnte ich nicht in kristallisiertem Zustand erhalten, eine Untersuchung in jener Richtung war daher unausführbar.

Von Interesse ist noch ein Vergleich der drei isomeren Dimethylaminotriphenylcarbinole hinsichtlich ihrer Salze. v. Baeyer und Villiger[2]) haben in der fünften Mitteilung über Dibenzalaceton und Triphenylmethan das p-Dimethylaminotriphenylcarbinol als farblose, büschelige Nädelchen beschrieben. Die Autoren konnten indessen kein Salz in kristallisiertem Zustande erhalten. H. Basset[3]) bemühte sich vergeblich, ein Farbsalz seines o-Dimethylaminotriphenylcarbinols zu isolieren. Auf die Existenz eines solchen ließ die vorübergehende tiefblauviolette Färbung schließen, welche das sirupöse salzsaure Carbinolchlorid beim Versetzen mit Wasser oder die Eisessig-Bromwasserstofflösung des Carbinols beim Eingießen in Wasser oder Alkohol gibt. Bei dem salzsauren m-Dimethylaminotriphenylcarbinolchlorid, das ich in gut krystallisierter, sehr beständiger Form erhielt, konnte ich in keinem Falle auch nur das Auftreten einer Spur von Färbung beobachten. Auch die infolge der Oxydation einer Methylgruppe eintretende Abspaltung von Formaldehyd, die Basset

---

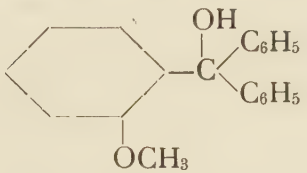
1) Ullmann und Engi, B. 37, 2370 [1904].
2) B. 37, 2857 [1904].
3) Vgl. v. Baeyer und Villiger, B. 37, 3205 [1904].

bei seinem Dichlorid feststellte, und die zum salzsauren Monomethyl-o-aminotriphenylcarbinol führt, blieb unter den gleichen Umständen bei dem Dichlorid der Metareihe aus. In der Tat scheint es sich also bei jener Reaktion um einen spezifischen Einfluß der Orthostellung der Aminogruppe zu handeln.

Experimenteller Teil.

I. Gruppe: Anisylderivate.

1. Diphenyl-o-anisylcarbinol und Derivate.



Dieses Carbinol [wie auch alle folgenden] wurde nach der ausgezeichneten Methode von Grignard[1]) durch Kondensation von Brombenzol mit dem Methylsalicylsäuremethylester zugänglich gemacht. Der letztere ist bequem nach dem Ullmannschen[2]) Verfahren durch Behandlung des käuflichen Salicylsäuremethylesters [Gaultheriaöl] mit Dimethylsulfat erhältlich. Im Vakuum siedet er, ganz rein, unter 15 mm Druck bei 132°. Nach dem Vorgange von Grignard wird folgendermaßen verfahren. In einem mit Thieleschem Vorstoß und Rückflußkühler versehenen Kolben werden unter peinlichstem Ausschluß jeder Feuchtigkeit 8,3 g Magnesiumspäne mit 70 g Äther übergossen, ein Körnchen Jod hinzugefügt, und allmählich durch einen Tropftrichter 57 g Brombenzol eingetragen. Ist das Magnesium nahezu vollständig gelöst, kocht man noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbad und läßt alsdann 20 g Methylsalicylsäuremethylester in dem gleichen Gewicht Äther unter häufigem Umschütteln des Kolbens zutropfen; ein Stürmischwerden der Reaktion durch zu rasches Zufließen des Esters ist dabei zu vermeiden. Gegen Schluß erhitzt man das Reaktionsgemisch noch ein paar Stun-

1) Compt. rend. 132, 1182 [1901].
2) Ann. d. Chem. 327, 104 [1903].

den und nimmt hierauf die Zersetzung unter Kühlung durch allmählichen Zusatz von gestoßenem Eis und 20prozentiger Essigsäure vor. Der Äther, unverändertes Brombenzol und flüchtige Nebenprodukte werden im Dampfstrom entfernt und nach dem Erkalten das teils kristallinisch, teils teigig ausgeschiedene Rohprodukt abfiltriert. Die Ausbeute davon ist fast quantitativ.

Nach dem Umkristallisieren stellt der Körper scharfkantige, farblose, rhombische Tafeln [oder Würfel] dar vom konstanten Schmelzpunkt zwischen 128 und 129°.

Das Carbinol löst sich leicht in Benzol, Chloroform und hochsiedendem Ligroin, schwerer in Äther, Gasolin und kaltem Äthylalkohol. Mit konzentrierter Eisessig-Schwefelsäure oder kristallisierter Phosphorsäure entsteht eine prächtige, tief kirschrote, in dünner Schicht deutlich grünstichige Färbung, die auf Zusatz von etwas mehr Eisessig in ein sattes Weinrot umschlägt. Wasser hydrolysiert momentan das Salz, ebenso Alkohol oder Aceton, allerdings viel langsamer. In Eisessig allein ist die Lösung der Substanz in der Wärme schwach gelb, in der Kälte absolut farblos. Aus dieser, wie aus der Eisessig-Schwefelsäurelösung scheidet Wasser das reine Carbinol aus. Eine Abspaltung der Methylgruppe, wie sie sich bei dem Paraderivat leicht durch sechsstündiges Erwärmen mit Eisessig und verdünnter Schwefelsäure herbeiführen läßt, gelingt bei dem Diphenyl-o-anisylcarbinol nicht.

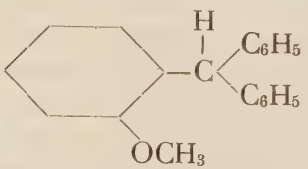
Zur Analyse war die Verbindung im Exsikkator über Schwefelsäure getrocknet.

0,2342 g Substanz gaben 0,7092 g CO_2 und 0,1282 g H_2O.

Berechnet für $C_{20}H_{18}O_2$: C 82,76 %, H 6,21 %.

Gefunden: C 82,59 %, H 6,12 %.

Diphenyl-o-anisyl-methan.



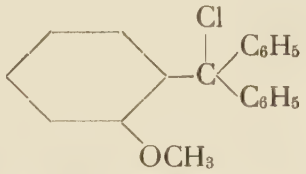
Das Diphenyl-o-anisylcarbinol läßt sich sehr leicht zum Methan reduzieren. Man löst es zu diesem Zwecke in der zehnfachen Menge Eisessig auf und trägt in die siedende Lösung portionsweise Zinkstaub ein, bis die blaßgelbe Farbe in ein helles Grün übergegangen

ist. Hier unterbricht man den weiteren Zusatz von Zinkstaub, erhält aber die Lösung im Sieden. Ist diese nach einigen Stunden farblos geworden, so ist die Reduktion beendet (für 2 g Carbinol ist die Dauer des Prozesses 3—4 Stunden), man versetzt mit Wasser und äthert aus. Der ätherische Extrakt wird zur Entfernung der Essigsäure mit Bicarbonat durchgeschüttelt, mit Wasser nachgewaschen und getrocknet; nach dem Abdampfen hinterbleibt das Methan als rasch kristallisierender Sirup in quantitativer Ausbeute.

Das Diphenyl-o-anisyl-methan bildet farblose, flächenreiche scharfkantige Rhomboeder vom Schmelzpunkt 114°. Die Substanz ist in Gasolin sehr schwer löslich, nur wenig leichter in Äther und siedendem Alkohol; Benzol und heißer Eisessig lösen sie leicht. Mit Eisessig-Schwefelsäure ist nicht die Spur einer Färbung zu beobachten, Wasser fällt aus dieser Lösung das unveränderte Methan. Analyse: 0,2300 g Substanz gaben 0,7380 g CO_2 und 0,1394 g H_2O.

Berechnet für $C_{20}H_{18}O$: C 87,59%, H 6,57%.
Gefunden: C 87,51%, H 6,78%.

Diphenyl-o-anisylcarbinolchlorid.



Für die Darstellung dieser Verbindung hat folgende Methode sich als recht zweckentsprechend erwiesen. 5,0 g Diphenyl-o-anisylcarbinol werden in 400 ccm absolutem Äther gelöst und ein Strom stark getrockneter (über P_2O_5 und Schwefelsäure!) Salzsäure bis zur Sättigung der schwach gekühlten Lösung eingeleitet, was nach einer Zeitdauer von ca. vier Stunden erreicht ist. Der Äther, der gegen Schluß eine gelbrote Farbe angenommen hat, wird hernach aus dem gleichen Kolben im Vakuum zum größten Teile abgesaugt (seine vollständige Entfernung läßt sich wegen Verstopfung der Kapillare durch ausgeschiedenes Produkt nicht durchführen), die ausgefallene, schwach rötlich gefärbte Substanz möglichst schnell filtriert und mit wasserfreiem Äther nachgewaschen.

In diesem Zustand stellt das Diphenyl-o-anisylcarbinolchlorid schneeweiße, seideglänzende Nädelchen dar, die scharf unter Zersetzung bei 126° schmelzen und an der Luft sich rötlich färben.

Im Natronkalkexsikkator, worin diese Farbe wieder verschwindet, ist die Substanz unbegrenzt lang haltbar. Sehr charakteristisch ist ferner ihr Verhalten an feuchter Athmosphäre; es tritt hier zuerst Bräunung ein, nach Verlauf weniger Tage haben sich die Nädelchen des Chlorides vollkommen in die rhombischen Tafeln des Diphenyl-o-anisylcarbinols verwandelt. Auf diesem Weg gelang es mir, außerordentlich große Kristalle des Carbinols zu erhalten.

Das Carbinolchlorid ist leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform und Eisessig, etwas weniger in Äther und kaltem Ligroin, beträchtlich schwerer in kaltem Gasolin; dieses Solvens eignet sich für die Umkristallisation am besten. Der Körper zeigt mit Eisessig-Schwefelsäure die Carbinolreaktion, das Verseifungsprodukt fällt auf Zusatz von Wasser aus dieser Lösung aus.

Zu erwähnen bleibt noch, daß sich bei der Darstellung des Chlorides aus der ätherischen Mutterlauge der ersten Portion durch vorsichtiges Einengen noch eine nennenswerte Menge in reiner Form isolieren läßt.

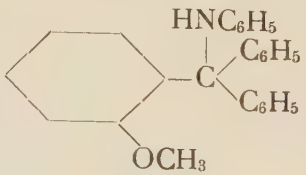
Zur Analyse gelangte ein über Natronkalk getrocknetes Produkt zur Verwendung.

0,1794 g Substanz gaben 0,5135 g CO_2 und 0,0930 g H_2O.

Berechnet für $C_{20}H_{17}OCl$: C 77,80 %, H 5,51 %.

Gefunden: C 78,06 %, H 5,80 %.

Diphenyl-o-anisylcarbinol-anilid.



Bringt man Diphenyl-o-anisylcarbinolchlorid [1 Molekül] in wasserfreier, ätherischer Lösung mit Anilin [2 Moleküle, gleichfalls in trocknem Äther] zusammen, so tritt augenblicklich eine flockige Fällung von Anilinchlorhydrat ein. Nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbad wird davon abfiltriert und die schwach gelb-grüne Lösung stark eingeengt. Nach dem Erkalten scheidet sich in kurzem das Anilid in prächtigen, harten, würfelartigen Kristallen ab.

In reinem Zustand [aus Alkohol unkristallisiert] schmilzt die Substanz bei 151°; sie ist in Äther, Benzol, Chloroform ziemlich

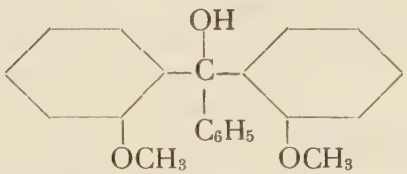
leicht löslich, ungleich schwerer in Äthyl-, Methylalkohol und Petroläther.

Wie das Chlorid, so wird auch das Diphenyl-o-anisylcarbinolanilid leicht durch Säuren verseift und zeigt daher mit Eisessig-Schwefelsäure die kirschrote Färbung des Carbinols. Eine Veränderung beim Erhitzen mit Benzoesäure ist dagegen nicht zu beobachten.

Analyse: 0,2947 g Substanz gaben 0,9207 g CO_2 und 0,1704 g H_2O.
0,1830 g Substanz gaben 6,3 ccm N [21° 719 mm].

Berechnung für $C_{26}H_{23}NO$: C 85,48%, H 6,30%, N 3,84%.
Gefunden: C 85,20%, H 6,47%, N 3,70%.

2. Di-o-anisylphenylcarbinol und Derivate.



R. Hallensleben[1]) hat das entsprechende Carbinol der Parareihe durch Oxydation des Methans mit frisch dargestelltem Bleisuperoxyd gewonnen. Das Methan selber ist nach der von Baeyerschen Kondensationsmethode[2]) aus Anisol, Benzaldehyd und konzentrierter Schwefelsäure zugänglich. Ich zog es vor, das Di-o-anisylphenylcarbinol nach dem Grignardschen Verfahren herzustellen, das den Vorzug hat, gleich sehr reine Körper zu liefern. Das für die Darstellung erforderliche o-Jodanisol ist schon von Reverdin,[3]) Hirtz,[4]) sowie von Jannasch und Hinterskirch[5]) beschrieben worden. Im folgenden sei eine kurze Beschreibung der Darstellungsmethode gegeben:

40,0 g Ortho-Anisidin werden allmählich in eine Mischung von 360 g Wasser und 66 g konzentrierter Schwefelsäure eingetragen. Die Lösung wird nach Abkühlung auf —5 bis —10° mit 23 g Natriumnitrit [in 100 ccm Wasser] vorsichtig diazotiert, wobei Sorge zu tragen

---

1) Vgl. R. Hallensleben, Inaug.-Diss. [1904].

2) B. 5, 1094 [1872]; 6, 220 [1873]; 7, 1190 [1874] und spätere Abhandlungen.

3) B. 29, 997 [1896].

4) B. 29, 1409 [1896].

5) B. 31, 1710 [1898].

ist, daß die Temperatur nicht über —5° steigt. Alsdann läßt man die Diazolösung zu einer ca. 45° warmen Auflösung von 80 g Jodkalium in 240 ccm Wasser zutropfen, und erwärmt schließlich noch auf dem Wasserbad auf 50°, so lange beim Umschütteln noch Gasentwicklung zu beobachten ist. Nach dem Erkalten wird das ausgeschiedene Öl mit Äther aufgenommen, der ätherische Auszug mit der käuflichen Sulfitlauge [ca. 30 ccm] und Natronlauge [ca. 30 ccm] gewaschen und dann direkt mit Wasserdampf behandelt. Ist der Äther abdestilliert, wechselt man die Vorlage und treibt alles o-Jodanisol über, das wieder in Äther aufgenommen, mit geglühtem Kaliumcarbonat getrocknet, und nach Abdunsten des Lösungsmittels im Vakuum fraktioniert wird. Sein Siedepunkt liegt unter 16 mm Druck bei 115°.

Zur Bereitung des Di-o-anisylphenylcarbinols bringt man zunächst 6 g getrocknete und gepulverte Magnesiumspäne in 70 g absolutem Äther und 58 g o-Jodanisol in 30 g Äther in der Weise in Reaktion, daß man vorerst etwa ein Zehntel davon zufließen läßt, etwas Jod hinzufügt und den Äther im Sieden erhält, bis die bald eintretende, stark milchige Trübung nahezu verschwunden ist. Der Rest des o-Jodanisols wird darauf unter stetem Sieden des Reaktionsgemisches tropfenweise zugesetzt und bis zur völligen Lösung des Magnesiums noch einige Stunden auf dem Wasserbad gekocht. Ist dies geschehen, läßt man 13,6 g reinen Benzoesäuremethylester in der gleichen Gewichtsmenge trocknem Äther zutropfen und erwärmt zum Schlusse noch zwei Stunden. Die Zersetzung hat durch allmähliches Eintragen von Eisstückchen und verdünnter Essigsäure zu erfolgen, worauf durch das Gemisch ein kräftiger Wasserdampfstrom geschickt wird, mit dem beträchtliche Mengen Anisol übergehen. Nach dem Erkalten filtriert man das kristallinisch erstarrte Reaktionsprodukt ab, kristallisiert es zuerst unter Zusatz von etwas Tierkohle aus Alkohol, dann nochmals aus Petroläther um. Die Reinausbeute beträgt ca. 80%.

Das Di-o-anisylphenylcarbinol bildet so glänzende, rhombische Täfelchen mit zwei abgestumpften, gegenüberliegenden Ecken; es schmilzt bei 115°, ist gut löslich in Benzol und Chloroform, etwas schwerer in Äther, noch schwerer in kaltem Alkohol und Gasolin.

Seine Eisessig-Schwefelsäurelösung ist intensiv braunviolett gefärbt, Zusatz von Wasser hebt die Farbe momentan auf unter Abscheidung des Carbinols. Die Eisessiglösung ist nur in der Wärme und bei stärkerer Konzentration deutlich gelb.

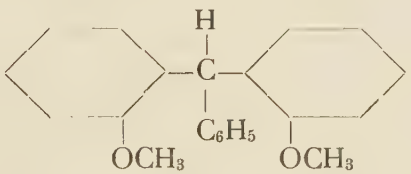
Analyse: 0,2420 g Substanz gaben 0,6964 g CO_2 und 0,1367 g H_2O.
Berechnet für $C_{21}H_{20}O_3$: C 78,75 %, H 6,25 %.
Gefunden: C 78,48 %, H 6,32 %.

Bei einem Versuch zur Darstellung des

Di-o-anisylphenylcarbinolchlorides,

den ich in derselben Weise anordnete, wie für die beschriebene Monoanisylverbindung, erhielt ich nach dem Absaugen der erst schwarz-braunen, dann rötlich werdenden ätherischen Lösung ein schwach gefärbtes, kristallinisches Produkt, welches die Carbinolreaktion mit Eisessig-Schwefelsäure nur sehr unscharf gab. Zugleich beobachtete ich in dem Kolben, der zum Versuche diente, den deutlichen Geruch nach Formaldehyd, der wohl nur infolge Oxydation von Methyl entstanden sein konnte. Es ist mir nicht gelungen, den anscheinend komplizierten Verlauf der Reaktion zu deuten.

Di-o-anisylphenylmethan.



Das Di-o-anisylphenylcarbinol wird durch Zinkstaub und Eisessig sehr leicht zum Methan reduziert. Man arbeitet dabei bei Siedetemperatur und erkennt den Endpunkt der Reduktion leicht an der vollständigen Entfärbung der Lösung. Das durch Wasser daraus ausgefällte Methan wird mit Äther aufgenommen, der ätherische Auszug durch Schütteln mit Bicarbonat von der Essigsäure befreit und über geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Verdampfen hinterbleibt ein dickes Öl, das beim Anreiben mit Gasolin augenblicklich erstarrt. Ausbeute theoretisch.

Das Di-o-anisylphenylmethan bildet aus Alkohol umkristallisiert kurze, farblose, zu Wärzchen verwachsene Prismen, aus einer Mischung von Alkohol mit Gasolin erhält man es in farblosen, rechteckigen, vierkantigen Prismen, vom Schmelzpunkt 106°. Organische Lösungsmittel lösen, mit Ausnahme von kaltem Alkohol, Eisessig und Petroläther, das Methan sehr leicht. Charakteristisch ist noch sein an Guajakol erinnernder Geruch.

Mit Eisessig-Schwefelsäure gibt der Körper keine Färbung; Wasser fällt ihn unverändert aus dieser Lösung.

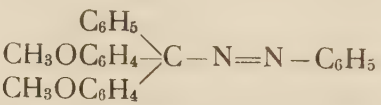
Analyse: 0,1475 g Substanz gaben 0,4488 g CO_2 und 0,0883 g H_2O.

Berechnet für $C_{21}H_{20}O_2$: C 82,90 %, H 6,58 %.

Gefunden: C 82,98 %, H 6,70 %.

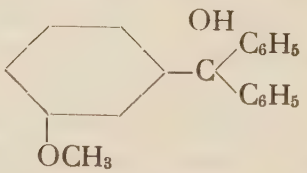
Wie ich noch beobachtet habe, reagiert auch Di-o-anisylphenylcarbinol mit eisessigsaurer Lösung mit Phenylhydrazin. Nach 24stündigem Stehen in offenem Kolben unter häufigem Umschütteln waren feine gelbe Nädelchen vom Schmelzpunkt 117—118° [Schmelzpunkt des Carbinols 115°] ausgeschieden, die aller Wahrscheinlichkeit nach das

Di-o-anisylphenyl-methyl-azobenzol



vorstellten. Gomberg[1]) erhielt aus dem Triphenylbrommethan mit Phenylhydrazin Triphenylmethylhydrazobenzol, das der Luftsauerstoff zum Azokörper oxydierte. R. Hallensleben[2]) hat beim p-Dianisylphenylcarbinol [wie auch beim Mono-p-anisylderivat] die Bildung der Azoverbindung festgestellt, die Hydrazoverbindung konnte er dagegen nicht fassen. Ich nehme daher auch in den erwähnten gelben Nädelchen [Sm. 117—118°] den durch Luftoxydation aus dem primären Produkt entstandenen Azokörper an. Eine quantitative Untersuchung wurde nicht durchgeführt.

3. Diphenyl-m-anisylcarbinol.



Die Darstellung dieser Verbindung geschieht sehr vorteilhaft nach dem Grignardschen Verfahren; den hierzu erforderlichen m-Anissäureester hat Hübner[3]) beschrieben. v. Baeyer und

1) B. 30, 2044 [1897].
2) R. Hallensleben, Inaug.-Diss. [1904].
3) Monatsh. f. Chem. 21, 651 [1900].

Villiger[1]) gewannen ihn durch Esterifizierung von m-Oxybenzoesäure und darauffolgende Methylierung des Esters mit Dimethylsulfat. Die direkte Veresterung der m-Anissäure erschien jedoch einfacher, da Ullmann[2]) in der Oxydation vom m-Kresol mit Permanganat eine elegante Darstellungsmethode für diese Säure aufgefunden hatte.

16,6 g eines auf diesem Wege gewonnenen Esters ließ ich, mit Äther verdünnt, zu einer für drei Moleküle berechneten Bromphenylmagnesiumlösung zutropfen, die in der bekannten Weise aus 7,5 g Magnesiumspänen, 47 g Brombenzol und 100 g trocknem Äther hergestellt war. Jeder Tropfen bewirkt eine trübe Ausscheidung, die beim Umschütteln wieder verschwindet. Wenn der Ester vollends eingetragen ist, wird noch eine Stunde auf dem Wasserbad gekocht. Das Reaktionsprodukt wird in der üblichen Weise mit Eiswasser und verdünnter Schwefelsäure zersetzt, von flüchtigen Beimengungen im Dampfstrom befreit und schließlich, da es keine kristallisierte Form annehmen will, mit Äther extrahiert. Die stark grün fluoreszierende ätherische Lösung hinterläßt nach dem Trocknen und Abdunsten einen dicken gelblichen Sirup, der beim Anreiben mit Petroläther vollkommen erstarrt. Das so erhaltene Rohprodukt [23 g = 80 % der Theorie] schmolz bei 85—87° und schloß noch etwas Säure ein; es wurde daher nochmals in Äther gelöst, mit Bicarbonat geschüttelt, getrocknet und durch starkes Einengen der Lösung zur Abscheidung gebracht.

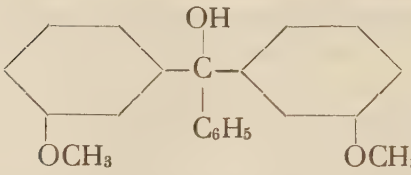
Nach diesem Verfahren erhielt ich das Diphenyl-m-anisylcarbinol in großen, farblosen Kristallen, die eine Kombination von Würfel mit Oktaeder darstellen. Der Schmelzpunkt der Substanz liegt bei 88°; sie ist recht leicht in Äther, Benzol und Chloroform löslich, weniger in Alkoholen und Eisessig, sehr schwer in Petroläther. Die Eisessiglösung ist infolge spurenweiser Verunreinigung schon in der Kälte ganz wenig gelb gefärbt, ein Tropfen konzentrierter Schwefelsäure läßt die Farbe in ein sattes Gelbrot umschlagen, Wasser entfärbt momentan, ebenso Alkohol in größerer Menge.

Analyse: 0,2844 g Substanz gaben 0,8618 g CO_2 und 0,1619 g H_2O.

Berechnet für $C_{20}H_{18}O_2$: C 82,76 %, H 6,21 %,
Gefunden: C 82,64 %, H 6,37 %.

1) B. 35, 3025 [1902].
2) B. 36, 2, 1805 [1903].

4. Di-m-anisylphenylcarbinol.



Die Darstellung dieses Körpers geschah gleichfalls nach Grignard durch Einwirkung des Methylesters der Benzoesäure auf die Magnesiumverbindung des m-Jodanisol.

Das m-Jodanisol hat Hirtz[1]) aus dem Diazotat des m-Nitranilins mit Jodwasserstoffsäure und Ersatz der Nitrogruppe im gebildeten m-Jodnitrobenzol durch Methoxyl erhalten. v. Baeyer und Villiger[2]) gingen zur Gewinnung des m-Jodanisols ebenfalls vom m-Nitranilin aus, das sie nach der Vorschrift von Bantlin[3]) erst in Nitrophenol überführten, dieses mit Dimethylsulfat methylierten, dann reduzierten, diazotierten und schließlich mit Jodwasserstoff behandelten. Letztere Operation wird außerordentlich umständlich, indem man, infolge der großen Zersetzlichkeit der m-Anisyldiazoniumsalze, die Diazolösung aus einem Kältegemisch zur warmen Jodwasserstofflösung fließen lassen muß. Ich wählte einen andern Weg für die Darstellung. Nach der Vorschrift von v. Baeyer[4]) bereitetes m-Jodanilin wird in konzentriert schwefelsaurer Lösung bei Gegenwart von Methylalkohol mit Amylnitrit diazotiert, und die beständige, schön kristallisierte Diazoverbindung in siedendes, mit etwas Toluol überschichtetes Wasser eingetragen. Das Toluol, welches das Verkochungsprodukt mit roter Farbe aufgenommen hat, wird dann mit Natronlauge ausgeschüttelt, aus der alkalischen Lösung durch Schwefelsäure das m-Jodphenol in Freiheit gesetzt und im Dampfstrom abdestilliert. Zum Schluß wird es mit Dimethylsulfat in m-Jodanisol übergeführt; es siedet bei einem Druck von 19 mm zwischen 125 und 126°.

Di-m-anisylphenylcarbinol: 3,0 g trockne, feine Magnesiumspäne werden mit 30 g absolutem Äther übergossen und nach Zugabe eines Körnchens Jod allmählich mit einem Gemisch aus 29 g m-Jodanisol und 30 g wasserfreiem Äther versetzt. Um die Reaktion in Gang zu bringen, läßt man anfänglich etwa den zehnten Teil

1) B. 29, 1409 [1896].
2) B. 35, 3025 [1902].
3) B. 11, 2100 [1878].
4) B. 38, 2761 [1905].

der Anisollösung zufließen und erwärmt ein wenig. Nach ca. einer halben Stunde beginnen sich weiße Flocken abzuscheiden, die Flüssigkeit wird milchig trüb, klärt sich dann wieder und wird durch Zutropfen neuer Mengen Anisol in schwachem Sieden erhalten. Ist alles m-Jodanisol eingetragen, kocht man die gelb-braun gefärbte Flüssigkeit noch eine Zeitlang, bis das Magnesium bis auf einen kleinen Rest gelöst ist. Der Benzoesäuremethylester [6,8 g, entsprechend einem Molekül Ester auf zweieinhalb Moleküle m-Jodanisol] wird, im doppelten Gewicht Äther gelöst, unter schwacher Kühlung tropfenweise in die Jodanisylmagnesiumlösung eingetragen; es ist dabei nur eine geringe schleimige Ausscheidung zu beobachten. Das Gemisch wird endlich noch 2—3 Stunden lebhaft gekocht und nach dem Stehen über Nacht vorsichtig mit Eiswasser und etwa 20prozentiger Essigsäure zersetzt. Man dampf schließlich gründlich aus und nimmt das Reaktionsprodukt mit Äther auf. Zur Entfernung der Essigsäure schüttelt man den Extrakt mit Bicarbonat, eventuell auch, wenn er sehr dunkel gefärbt sein sollte, mit Blutkohle. Nach dem Trocknen und Abdampfen hinterbleibt das Carbinol als dickes, nur schwer zur Kristallisation neigendes Öl. Durch folgende Behandlungsweise gelingt es, den Körper in feste Form zu bringen. In einer weiten Kristallisierschale wird der Sirup mit Gasolin angerieben und so viel Methylalkohol zugesetzt, daß nahezu eine klare Lösung entsteht; man überläßt diese im Schwefelsäureexsikkator einige Tage sich selbst, worauf das Produkt bereits eine wesentlich festere Konsistenz zeigt. Durch mehrmalige Wiederholung dieser Operation läßt sich die Hauptmenge der Substanz in ein festes, kristallinisches Produkt überführen, neben einem kleinen Rest eines ölig bleibenden Bestandteils. Der feste Körper wird dann nochmals durch Kristallisation aus Methylalkohol gereinigt, worauf sein Schmelzpunkt konstant bleibt.

Man erhält so das Di-m-anisylphenylcarbinol in farblosen, rhombischen, meist zu Rosetten verwachsenen Blättchen, die zwischen 82 und 83° schmelzen. Es wird von organischen Solventien leicht gelöst, mit Ausnahme von Methylalkohol und Eisessig, die nur bei erhöhter Temperatur größere Mengen in Lösung bringen; in Gasolin ist das Carbinol so gut wie unlöslich. Seine Eisessig-Schwefelsäurelösung besitzt eine prächtige Bordeauxfarbe, die auf Zusatz von Wasser augenblicklich unter Ausscheidung des Carbinols verschwindet. Auch Alkohol oder Aceton rufen vollkommene Hydrolyse des Salzes hervor.

Zur Analyse war ein zweimal aus Methylalkohol umkristallisiertes, im Schwefelsäureexsikkator getrocknetes Produkt verwendet worden.

0,2967 g Substanz gaben 0,8585 g CO_2 und 0,1695 g H_2O.

Berechnet für $C_{21}H_{20}O_3$: C 78,75 %, H 6,25 %.

Gefunden: C 78,91 %, H 6,39 %.

Übersicht über die Methoxylderivate des Triphenylmethans.

Tri-anisylderivate	Para-Reihe	Ortho-Reihe	Meta-Reihe
Methan	lange Nadeln Sm. 45—47°	—	—
Carbinol	farblose Kristalle Sm. 83,5—84°	farblose Tafeln Sm. 181°	Täfelchen Sm. 119,5°
Carbinolchlorid . .	rechteck. Prismen 154—156°	—	—
Dianisyl-phenylderiv.			
Methan	glänz.vierk.Prismen Sm. 100—101°	farbl.vierk. Prismen Sm. 106°	—
Carbinol	farbl.glänz Prismen Sm. 76—77°	rhomb. Täfelchen Sm. 115°	rhomb. Tafeln Sm. 82—83°
Carbinolchlorid . .	feine Nädelchen Sm. 114—115°	—	—
Monoanisyldiphenyl-derivate			
Methan	farbl. prism. Nadeln Sm. 64—65°	farbl. Rhomboeder Sm. 114°	—
Carbinol	schiefw. Prismen Sm. 84°	rhomb. Tafeln. Sm. 128—129°	farbl. Kristalle [Rhomb. + Würfel] Sm. 88°
Carbinolchlorid . .	farbl. glänz.Prismen Sm. 124°	seideglänz. Nadeln Sm. 126°	—

Vergleichung der Basicität der Anisylcarbinole.

Die von v. Baeyer und Villiger[1]) angewandte Methode zur Bestimmung der Basicität der Anisylcarbinole liegt in der Erscheinung begründet, daß die gefärbten Eisessig-Schwefelsäure-

1) 35, 3019 [1902].

lösungen dieser Substanzen durch wechselnde Mengen verdünnten Alkohol vollkommen entfärbt werden. Die verbrauchte Alkoholmenge ist somit ein direktes Maß der Basicität der betreffenden Verbindung. Als Einheit wurde von v. Baeyer und Villiger die Basicität des Triphenylcarbinols zugrund gelegt, ihr Maß stellt die Menge 75prozentigen Alkohol vor, welche das Milligrammmolekül verbraucht; die Berechnung ergibt sich aus folgender Überlegung: es seien 0,223 g Triphenylcarbinol in 15 ccm Eisessig und 3 ccm Eisessig-Schwefelsäure gelöst worden; zur Entfärbung der zitronengelben Lösung wurden verbraucht 5,8 ccm 75prozentiger Alkohol; da nun das Molekulargewicht des Triphenylcarbinol gleich 260, so berechnet sich der Verbrauch x der Alkoholmenge für das Milligrammolekül [0,260] aus der Gleichung

$$0{,}223 : 0{,}260 = 5{,}8 : x, \text{ woraus } x = 6{,}76.$$

Dieser Wert 6,76 wird nun als Einheitsmaß den übrigen Bestimmungen zugrund gelegt. War beispielsweise für das Miligrammmolekül des Tri-o-anisylcarbinols der Wert 50,23 [d. h., da das Molekulargewicht 350 ist: 0,350 g Substanz brauchen zur Entfärbung 50,23 ccm 75prozentigen Alkohol] gefunden, so ergibt sich die Basicität [y] daraus:

$$50{,}23 : 6{,}76 = y : 1; \quad y = 7{,}43.$$

Es ist diese Berechnung natürlich nur dann auf Grund der gefundenen Verbrauchsmengen an Alkohol richtig, wenn äquimolekulare Quantitäten Carbinole verglichen werden. Für die Parareihe haben v. Baeyer und Villiger die Bestimmungen ganz durchgeführt, für die Ortho- und Metareihe konnte dies nun auch nach der Darstellung der fehlenden vier Carbinole geschehen.

v. Baeyer und Villiger wählten zum Vergleich des Tri-p-Anisylcarbinols und des Triphenylcarbinols die äquimolekularen Mengen: 0,1 g Tri-p-anisylcarbinol und 0,0743 g Triphenylcarbinol. Da die Basicität letzterer Verbindung sehr gering ist, nahm ich zur Bestimmung der Einheitsgröße die dreifache Menge [also $3 \times 0{,}0743$ g $= 0{,}223$ g] Triphenylcarbinol und fand als Maß der Basicität für das Milligrammolekül den Wert 6,76, als Einheit gesetzt. Diesen Wert legte ich auch allen andern Bestimmungen zugrund. Da v. Baeyer und Villiger nur 4,3 gefunden hatten, ergaben sich

naturgemäß für die Anisylverbindungen auch andere Werte. Die Resultate seien im folgenden zusammengestellt und noch erwähnt, daß die durch Rechnung zu ermittelnden Basicitätswerte jeweils auf die für die Tri-verbindung einer Gruppe gefundenen Größe bezogen und mit den durch Titration gefundenen verglichen werden.

I. Para-Reihe.

Einheit = Alkoholmenge [6,76 g], die das Milligrammolekül Triphenylcarbinol braucht.

1. Tri-p-anisylcarbinol; wegen der außerordentlich starken Basicität werden $\frac{0,1}{4} = 0,025$ g titriert [1,25 ccm Eisessig und 0,25 ccm Eisessig-Schwefelsäure].

0,025 g verbrauchen 118,4 ccm 75prozentigen Alkohol, das Milligrammolekül also 1658 ccm.

Basicität des Tri-p-anisylcarbinols $= \frac{1658}{6,76} = 245,2.$

Daraus berechnet der Wert für Di-p-anisylphenylcarbinol

$$= \sqrt[3]{245,2^2} = 39,18$$

und für Mono-p-anisyldiphenylcarbinol

$$= \sqrt[3]{245,2} = 6,26.$$

2. Di-p-anisylphenylcarbinol: 0,046 g in 2,5 g Eisessig und 0,5 g Eisessig-Schwefelsäure verbrauchen 33 ccm 75prozentigen Alkohol; das Milligrammolekül mithin 229,5 ccm.

Basicität des Di-p-anisylphenylcarbinols $= \frac{229,5}{6,76} = 34$

[Theorie 39,18].

3. p-Anisyldiphenylcarbinol: 0,0829 g in 5 ccm Eisessig und 1 ccm Eisessig-Schwefelsäure verbrauchen 12,1 ccm 75prozentigen Alkohol; das Milligrammolekül also 42,2 ccm.

Basicität des p-Anisyldiphenylcarbinols $= \frac{42,2}{6,76} = 6,26$

[Theorie 6,26].

II. Ortho-Reihe.

1. Tri-o-anisylcarbinol: 0,1 g Carbinol in 5 ccm Eisessig und 1 ccm Eisessig-Schwefelsäure verbrauchen 14,35 ccm 75prozentigen Alkohol; das Milligrammolekül 50,23 ccm.

Basicität $= \frac{50,23}{6,76} = 7,43.$ Daraus berechnet der Wert für

Di-m-anisylphenylcarbinol $= \sqrt[3]{7{,}43^2} = 3{,}81$ und für

Mono-m-anisyldiphenylcarbinol $= \sqrt[3]{7{,}43} = 1{,}95$.

2. Di-o-anisylphenylcarbinol: 0,0914 g in 5 ccm Eisessig und 1 ccm Eisessig-Schwefelsäure verbrauchen 5,95 ccm 75prozentigen Alkohol; das Milligrammolekül 19,05 ccm.

Basicität des Di-o-anisylphenylcarbinols $= \frac{19{,}05}{6{,}76} = 2{,}82$

[Theorie 3,81].

3. o-Anisyldiphenylcarbinol: 0,0829 g in 5 ccm Eisessig und 1 ccm Eisessig-Schwefelsäure verbrauchen 4,65 ccm 75prozentigen Alkohol; das Milligrammolekül 13,8 ccm.

Basicität des o-Anisyldiphenylcarbinols $= \frac{13{,}8}{6{,}76} = 1{,}99$

[Theorie 1,95].

III. Meta-Reihe.

1. Tri-m-anisylcarbinol: 0,1 g in 5 ccm Eisessig und 1 ccm Eisessig-Schwefelsäure verbrauchen 11,5 ccm 75prozentigen Alkohol; das Milligrammolekül somit 40,25 ccm.

Basicität des Tri-m-anisylcarbinols $= \frac{40{,}25}{6{,}76} = 5{,}95$; daraus berechnet die Basicität für Di-m-anisylphenylcarbinol

$$= \sqrt[3]{5{,}95^2} = 3{,}28$$

und für m-Anisyldiphenylcarbinol

$$= \sqrt[3]{5{,}95} = 1{,}81.$$

2. Di-m-anisylphenylcarbinol: 0,1828 [$= 2 \times 0{,}0914$] g in 10 ccm Eisessig und 2 ccm Eisessig-Schwefelsäure verbrauchen 9,2 ccm 75prozentigen Alkohol; das Milligrammolekül 16,21 ccm.

Basicität des Di-m-anisylphenylcarbinols $= \frac{16{,}21}{6{,}76} = 2{,}45$

[Theorie 3,28].

3. m-Anisyldiphenylcarbinol: 0,3656 [$= 4 \times 0{,}0914$] g in 20 ccm Eisessig und 4 ccm Eisessig-Schwefelsäure verbrauchen 15,22 ccm 75prozentigen Alkohol; das Miligrammolekül 12,07 ccm.

Basicität des m-Anisyldiphenylcarbinols $= \frac{12{,}07}{6{,}76} = 1{,}79$

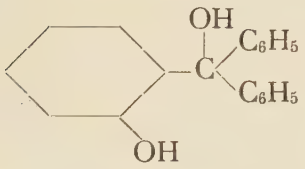
[Theorie 1,81].

Zur vergleichenden Übersicht sind die Resultate sämtlicher Bestimmungen in folgender Tabelle nochmals zusammengestellt.

		Para-Anisylderivate			Ortho-Anisylderivate			Meta-Anisylderivate		
	Triphenylcarbinol	p-p-p-	di-p-	mono-p-	o-o-o-	di-o-	mono-o-	m-m-m-	di-m-	mono-m-
Molekulargewicht . . .	260	350	320	290	350	320	290	350	320	290
Farbe der Lösung in Eisessig kalt	farblos	orange	orange	farblos	farblos	farblos	farblos	farblos	farblos	farblos
Farbe der Lösung in Eisessig warm	farblos	rotorange	orange	orange	violett	farblos	blafsgelb	farblos	farblos	farblos
Angewandte Menge Substanz . . . . . g:	0,223	0,025	0,046	0,0829	0,1	0,0914	0,0829	0,1	0,1828	0,365
Angewandte Menge Eisessig . . . . . ccm:	15	1,25	2,5	5	5	5	5	5	10	20
Angewandte Menge Eisessig-Schwefels. . ccm:	3	0,25	0,5	1	1	1	1	1	2	4
Farbe der Lösung nach Zusatz der Schwefels. .	citronengelb	orangerot	rotorange	orange	tief blauviolett	braunviolett	weinrot	hell kirschrot	bordeauxrot	gelbrot
Zur Entfärbung verbrauchte Alkoholmenge	5,8	118,4	33	12,1	14,35	5,95	4,65	11,5	9,2	15,22
Verbraucht. Alkoholmenge pro mg-Molekül Substanz	6,76	1658	229,5	42,2	50,23	19,05	13,80	40,25	16,21	12,07
Basicität	1	245,2	34	6,24	7,43	2,82	1,99	5,95	2,45	1,79

II. Gruppe: Oxyderivate.

1. o-Oxytriphenylcarbinol.



Zur Darstellung des o-Oxytriphenylcarbinols dienten der Methylester der Salicylsäure und die Magnesiumverbindung des Brombenzols. Es ist dabei zu beachten, daß letztere Komponente in einem größeren Überschuß in Anwendung zu bringen ist, da das Phenolhydroxyl des Ester gleichfalls sich mit einem Bromphenylmagnesium verbindet zu der Gruppe $\overset{|}{C}$-O-Mg . C_6H_5, die beim Zersetzen des Reaktionsproduktes wieder zerfällt. Man wählt zweckmäßig auf ein Molekül Ester vier Moleküle Brombenzol. Die Anordnung des Versuches ist folgende:

Zu einer in der bekannten Weise aus 9 g Magnesium, 100 g trocknem Äther und 63 g Brombenzol bereiteten gut gekühlten Phenylmagnesiumbromidlösung läßt man sehr vorsichtig ein Gemisch aus 15 g Salicylsäuremethylester mit der gleichen Gewichtsmenge absolutem Äther zutropfen. Unter leichtem Zischen scheidet sich mit jedem Tropfen die Doppelverbindung als graubraune, schleimige Masse aus. Das Kühlen soll während des Eintragens des Esters nicht unterbrochen werden; erst wenn diese Operation geschehen ist, erwärmt man das Reaktionsgemisch noch eine Stunde auf dem Wasserbad, um es dann durch allmählichen Zusatz von fein zerstoßenem Eis und 20prozentiger Essigsäure zu zersetzen. Der Äther und flüchtige Bestandteile werden im Dampfstrom entfernt und das in beinahe quantitativer Ausbeute zurückbleibende Rohprodukt abfiltriert. Zu seiner Reinigung löst man die körnig-kristallinische Masse in Äther auf, schüttelt mit Bicarbonat und Tierkohle, engt die Lösung stark ein und fällt aus ihr das Carbinol mit Gasolin.

Auf diesem Wege erhält man es als farblose, mikroskopisch feine rechteckige und quadratische Täfelchen und Prismen, die scharf bei 140,5° schmelzen. Die Ausbeute an dem reinen Produkt beträgt noch über 80 % der Theorie.

Das o-Oxytriphenylcarbinol löst sich recht leicht in Äther, Essigester und Alkoholen, merklich schwerer in Benzol und Chloroform, fast gar nicht in Gasolin. Beim trocknen Erhitzen beginnt es sich von ca. 127° an leicht bräunlich zu färben, schmilzt schließlich, wenn nicht zu viel erhitzt wurde, zu einer roten Masse zusammen, die beim Erkalten glasartig erstarrt. In warmer verdünnter Natronlauge ist das Carbinol leicht löslich, Säuren scheiden es daraus wieder ab. Seine farblose Lösung in Eisessig nimmt durch konzentrierte Schwefelsäure eine intensiv kirschrote Farbe an, die auf Zusatz von Wasser sofort verschwindet. Rauchende Salzsäure verändert bei gewöhnlicher Temperatur das Carbinol nicht, beim Erwärmen geht es indes unter Rotfärbung in Lösung; mit dem Abkühlen geht die Farbe wieder zurück. Mit Anilin und Benzoesäure erhitzt ist keinerlei Färbung zu beobachten.

Analyse: 0,2562 g Substanz gaben 0,7735 g CO_2 und 0,1343 g H_2O.

Berechnet für $C_{19}H_{16}O_2$: C 82,61 %, H 5,80 %.
Gefunden: C 82,34 %, H 5,86 %.

Wird das Carbinol in möglichst wenig Wasser unter Zusatz der erforderlichen Menge Natronhydrat in der Wärme gelöst, so scheidet sich beim Erkalten das

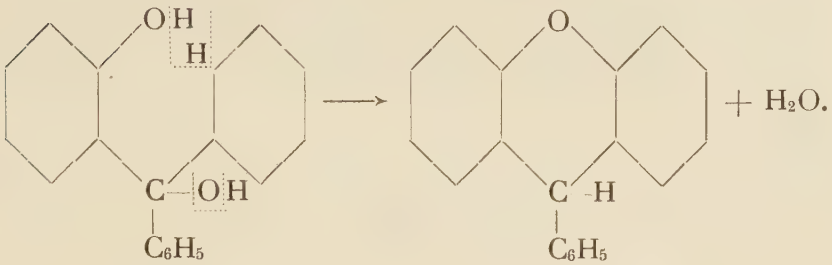
Natronsalz des o-Oxytriphenylcarbinols

in silberglänzenden Blättchen aus, die unscharf zwischen 230 und 238° schmelzen. Beim Erwärmen mit Wasser dissoziiert das Salz teilweise.

Versuch zur Darstellung des o-Fuchsons.

Nach dem Vorgange von R. Hallensleben, der das p-Fuchson durch Erhitzen des p-Oxytriphenylcarbinols [Sm. 143—144°] über seinem Schmelzpunkt erhalten hatte, wurde 1 g o-Oxytriphenylcarbinol in einem Reagensglas eine Stunde lang auf 160° im Ölbade erhitzt. Das Reaktionsprodukt stellte nach dem Erkalten eine tief kirschrote, glasige, feste Masse dar, die in Benzol mit roter Farbe in Lösung ging; Äther schied daraus nichts ab, Gasolin bewirkte eine Trübung durch ölige Ausscheidung, die nach längerem Anreiben erstarrte und sich als stark verunreinigtes Carbinol erwies. Ein kristallisierter neuer Körper konnte nicht erhalten werden.

Überführung des o-Oxytriphenylcarbinols in das 9-Phenylxanthen.



Wird das o-Oxytriphenylcarbinol trocken unter gewöhnlichem Druck destilliert, so entweicht Wasser, das Destillat erstarrt und ist nur mehr zum kleinsten Teil in warmer Natronlauge löslich; der Rest bildet ein bräunlich-rosa gefärbtes Pulver vom Schmelzpunkt 128—134°; durch mehrmaliges Umkristallisieren aus viel Äther und Zusatz von Tierkohle erhält man die farblosen, perlmutterglänzenden Prismen des 9-Phenylxanthens vom Schmelzpunkt 145°.

Glatter noch gelingt die Überführung, wenn das o-Oxytriphenylcarbinol aus einem kleinen, kurz angesetzten Fraktionierkölbchen unter vermindertem Drucke destilliert wird. Man erhitzt vorsichtig mit freier Flamme, um ein Mitreißen von Carbinol zu verhindern. [Vollkommen vermeiden läßt es sich sehr schwer.] Das kristallinisch erstarrende Destillat wird pulverisiert und mit verdünnter Natronlauge ausgekocht; es schmilzt dann bereits bei 142—144°, und liefert nach Reinigung aus Äther reines 9-Phenylxanthen (Schmelzpunkt 145°). Es zeigt ferner Lösungsmitteln gegenüber das gleiche Verhalten, das Ullmann und Engi[1]) für die aus dem 9-Phenylxanthydrol erhaltene Substanz beschrieben haben. In englischer Schwefelsäure ist es unlöslich, beim Erhitzen nimmt die Säure eine gelbe Farbe an. Sehr charakteristisch ist das Verhalten seiner farblosen Benzollösung gegen konzentrierte Schwefelsäure; schüttelt man sie kräftig damit, so wird sie zunächst gelbgefärbt, indem durch Oxydation spurenweise 9-Phenylxanthydrol gebildet wird; bei weiterem Schütteln entfärbt sich die Benzollösung wieder vollständig, wobei gleichzeitig die Schwefelsäure gelbe Farbe und grüne Fluoreszenz annimmt. Ein nach der Ullmannschen Vorschrift hergestelltes Vergleichspräparat verhielt sich ebenso. Qualitativ wurde dann noch ein Ver-

1) B. 37, 2372 [1904].

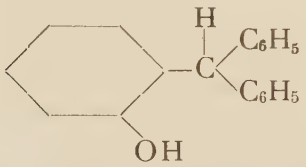
such angestellt, das Phenylxanthen zum Hydrol zu oxydieren, und zwar kam ein nach der Methode von Böttger[1]) dargestelltes Bleisuperoxyd in Anwendung. Im Reagensrohr zeigte sich sofort auf Zusatz von Schwefelsäure zur Eisessiglösung des Oxydationsproduktes die prächtige grüne Fluoreszenz, die dem 9-Phenylxanthydrol eigen ist. Das Vergleichspräparat wies ein absolut gleiches Verhalten auf.

Analyse: 0,4169 g Substanz gaben 1,3459 g CO_2 und 0,2056 g H_2O.

Berechnet für $C_{19}H_{14}O$: C 88,37 %, H 5,42 %.

Gefunden: C 88,05 %, H 5,52 %.

o-Oxytriphenylmethan.



Trägt man in die siedende Eisessiglösung des o-Oxytriphenylcarbinols Zinkstaub in kleinen Portionen ein, so färbt sich die Flüssigkeit braun, wird dann langsam heller und schließlich grünlich gelb. Hier hört man mit dem Zufügen von Zinkstaub auf und kocht unter Rückfluß bis zur völligen Entfärbung der Lösung; diese wird dann in Wasser gegossen, das ausgefallene Methan mit Äther extrahiert, der ätherische Auszug mit Bicarbonat und Wasser gewaschen und getrocknet. Er hinterläßt nach dem Abdunsten ein rasch kristallisierendes Öl. Zur Reinigung wird es in Benzol gelöst und mit Gasolin gefällt.

Man erhält so das o-Oxytriphenylmethan in farblosen Spießen vom Schmelzpunkt 124°. In organischen Solventien ist es leicht löslich, ausgenommen in Petroläther, der selbst bei Siedetemperatur sehr wenig löst. Sehr gut kristallisiert das Methan auch aus verdünntem Weingeist in feinen Nädelchen, die bei 76° schmelzen und ihr Kristallösungsmittel im Vakuum bei 65° vollständig verlieren.

Mit konzentrierter Schwefelsäure und Eisessig entsteht keine Färbung.

---

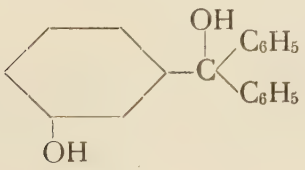
1) Journ. f. prakt. Chem. [1] 76, 235 [1859].

Zur Analyse kam ein aus benzolischer Lösung durch Gasolin gefälltes Produkt.

0,1765 g Substanz gaben 0,5671 g CO_2 und 0,1016 g H_2O.

Berechnet für $C_{19}H_{16}O$: C 87,70 %, H 6,15 %.
Gefunden: C 87,63 %, H 6,44 %.

2. m-Oxytriphenylcarbinol.



Die Darstellung dieser Verbindung geschah in der für das o-Oxycarbinol beschriebenen Weise, indem eine ätherische Lösung des käuflichen m-Oxybenzoesäureäthylesters zu der Bromphenylmagnesiumlösung [vier Moleküle Brombenzol auf ein Molekül Ester] gefügt wurde. Die Einwirkung ist eine äußerst lebhafte, und aus diesem Grunde muß die Reaktion bei Eiskühlung vorgenommen werden. Die Zersetzung der Doppelverbindung erfolgt mit Eis und verdünnter Essig- oder Schwefelsäure; man dampft das Gemisch dann gründlich aus, und nimmt mit Äther auf. Die ätherische Lösung wird mit Tierkohle längere Zeit gekocht und scharf getrocknet. Das Carbinol bleibt nach Verdampfen des Äthers als zähes Öl zurück, das nur durch starkes Abkühlen und oftes Anreiben mit Gasolin und Benzol zur Kristallisation gebracht werden kann. Man erhält es so zunächst noch als gelbes unscharf schmelzendes Pulver, das erst durch wiederholtes Umkristallisieren in einen reinen Zustand kommt.

Das m-Oxytriphenylcarbinol stellt dann farblose, kurze Säulchen vom Schmelzpunkt 147—148° dar, die in Äther leicht, in kaltem Eisessig, Chloroform, Alkohol und Benzol schwerer und in Gasolin fast unlöslich sind.

Durch spurenweise Verunreinigung wahrscheinlich ist schon die kalte Eisessiglösung gelb, beim Erwärmen vertieft sich indessen diese Farbe ganz wesentlich. Auf Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure schlägt sie in ein tiefes Braunrot um, das aber, entsprechend der

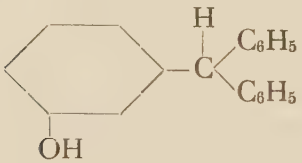
geringen Basicität des Carbinols gegenüber der o-Verbindung sehr rasch verblaßt. Mit konzentrierter Salzsäure tritt beim Erhitzen eine Dunkelfärbung und teilweise Zersetzung des Carbinols ein. Beim trocknen Erhitzen schmilzt die Substanz anfangs zu einer gelben Flüssigkeit, die bei weiterer vorsichtiger Wärmezufuhr, ohne sich zu bräunen, lebhaft Gasblasen entwickelt. Beim Erkalten hinterbleibt eine durchsichtige gelbe Masse, die in Gasolin, Benzol und Eisessig ziemlich leicht löslich ist und zwischen 65 und 70° schmilzt. Die Eisessiglösung zeigt mit konzentrierter Schwefelsäure die Carbinolreaktion.

Analyse des Carbinols:

0,2867 g Substanz gaben 0,8678 g CO_2 und 0,1506 g H_2O.

Berechnet für $C_{19}H_{16}O_2$: C 82,61 %, H 5,80 %.
Gefunden: C 82,55 %, H 5,88 %.

m-Oxytriphenylmethan.



In der gleichen Weise wie die Orthoverbindung läßt sich auch das m-Oxytriphenylcarbinol zum Methan reduzieren. Die ursprünglich gelbe siedende Eisessiglösung wird nach Eintragen des Zinkstaubes deutlich grünstichig, innerhalb 2–3 Stunden ist sie total entfärbt und die Reduktion beendet. Die Isolierung des Methans erfolgt nach der für die Orthoverbindung beschriebenen Methode.

Das m-Oxytriphenylmethan kristallisiert aus Petroläther in farblosen zu Drusen verwachsenen Spießen, die bei 106° schmelzen und in allen Lösungsmitteln, ausgenommen kalten Petroläther, leicht löslich sind; in der Siedehitze vermag letzteres Solvens auch beträchtliche Mengen zu lösen.

Mit Eisessig-Schwefelsäure gibt das Methan keine Färbung.

Analyse: 0,2411 g Substanz gaben 0,7741 g CO_2 und 0,1365 g H_2O.

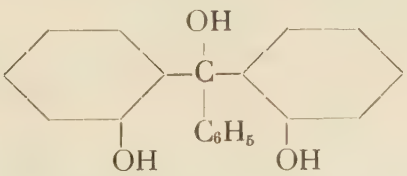
Berechnet für $C_{19}H_{16}O$: C 87,70 %, H 6,15 %.
Gefunden: C 87,56 %, H 6,33 %.

Versuch zur Darstellung des [2,2′]-Dioxytriphenylcarbinols.

[2,2′]-Dioxybenzophenon. Nach der Vorschrift von Graebe und Freer[1]) wurden zweimal je 5 g Xanthon mit 10 g Kaliumhydroxyd und 10 g absolutem Alkohol im Einschmelzrohr vier Stunden lang auf 180° erhitzt. Das sirupöse Reaktionsprodukt wurde mit Wasser verdünnt und mit Äther durchgeschüttelt. [Ätherische Lösung schwach gelbrot gefärbt.] Die alkalische, dunkelgefärbte Flüssigkeit wird hierauf unter starker Kühlung vorsichtig mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und wiederholt ausgeäthert. Auf diesem Weg erhielt ich das Dioxybenzophenon als dicken, gelben Sirup, der absolut keine Neigung zur Kristallisation zeigt, vermutlich wegen fremder Beimengungen. Ich versuchte die Reinigung zunächst über ein Salz; schwer in Aceton löslich erwies sich das Baryumsalz, doch ließ es sich nicht umkristallisieren, auch die daraus in Freiheit gesetzte Base blieb ölig.

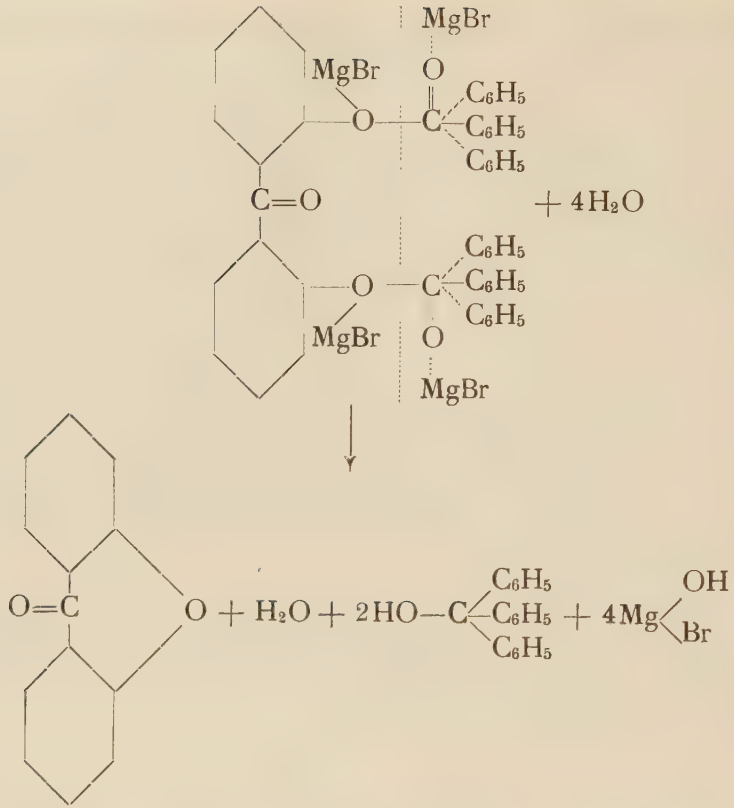
Nach der Schotten-Baumannschen Methode führte ich das Diphenol dann in die Dibenzoylverbindung über, die aus Äther in farblosen, kurzen, scharfkantigen Prismen vom Schmelzpunkt 114,5 bis 115,5° kristallisiert.

[2,2′]-Dioxytriphenylcarbinol.



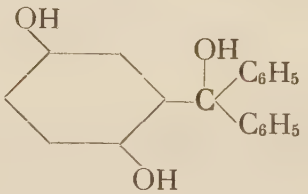
Bei der Einwirkung einer ätherischen Lösung der Dibenzoylverbindung des [2,2′]-Dixoybenzophenons auf Bromphenylmagnesium entsteht nicht das erwartete o-Dioxytriphenylcarbinol bezw. dessen Dibenzoylverbindung, sondern Xanthon und Triphenylcarbinol, indem die Benzoylreste die Rolle des Benzoesäureesters übernehmen. Folgendes Schema soll den Verlauf der Reaktion ausdrücken:

1) B. 19, 2609 [1886].



Von weiteren Versuchen zur Darstellung des [2,2']-Dioxytriphenylcarbinols wurde zunächst abgesehen.

3. [2,5]-Dioxytriphenylcarbinol.



Der zur Gewinnung dieses Carbinols nach Grignards Methode erforderliche Hydrochinoncarbonsäureester [Gentisinsäureester] wurde nach einer Vorschrift von Goldberg[1]) durch Kochen der

1) J. pr. Chem. [2] 19, 371]1879].

Gentisinsäure in Äthylalkohol bei Gegenwart von etwas konzentrierter Schwefelsäure erhalten.

3,0 g dieses Äthylesters ließ ich, in 5 g trocknem Äther gelöst, zu einer aus 2 g Magnesiumspänen, 13 g Brombenzol und 25 g absolutem Äther hergestellten Phenylmagnesiumbromidlösung bei gewöhnlicher Temperatur zutropfen. Mit jedem Tropfen bildet sich, ohne sonderliche Erwärmung, eine grünlich-gelbe, flockige Ausscheidung, schließlich ein dicker Brei, der noch zwei Stunden, nachdem der Ester eingetragen ist, auf dem Wasserbade gekocht wird. Daraufhin wird der Äther vollkommen abdestilliert und das im Kolben bleibende grünliche, pulverige Produkt mit Eiswasser und 20prozentiger Essigsäure langsam zersetzt und ausgeäthert. Dieser Lösung entzieht man, nach Entfernung der Essigsäure mit Bicarbonat, das Carbinol durch Schütteln mit 20prozentiger Natronlauge, fällt es daraus wieder mit Essigsäure und nimmt es in Äther auf. Der ätherische Auszug, der mit Bicarbonat nochmals durchgeschüttelt und über entwässertem Natriumsulfat getrocknet war, hinterläßt nach dem Verdampfen das Carbinol als rötlich gefärbtes, schwach nach Phenol riechendes Öl, das beim Abkühlen und durch Behandeln mit Gasolin allmählich erstarrt. Zur Reinigung wird das Rohprodukt am besten aus Benzol umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt dann immer noch ca. 60 % der theoretischen.

Das [2,5]-Dioxytriphenylcarbinol bildet farblose, glänzende Blättchen, die, aus Benzol erhalten, bei 110° unter Aufschäumen schmelzen. Sie enthalten $^1/_2$ Molekül Kristallbenzol; frei von Kristallösungsmittel schmilzt die Substanz bei 136°; sie ist gut löslich in Äther, Alkohol und Eisessig, schwerer in kaltem Benzol und Chloroform, unlöslich in Gasolin.

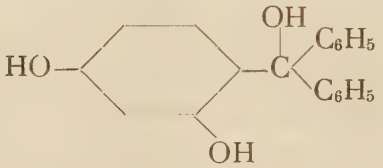
Die Eisessiglösung des Carbinols ist in der Hitze rot und verliert beim Erkalten nicht mehr ganz die Farbe. Auf Zusatz eines Tropfen konzentrierter Schwefelsäure tritt eine intensiv smaragdgrüne Färbung ein, die durch Wasser oder Aceton augenblicklich aufgehoben wird, ebenso durch Alkohol in etwas größerer Menge. Bei trocknem Erhitzen findet tiefgreifende Zersetzung statt.

Das analysierte Produkt war aus Benzol umkristallisiert:

0,1318 g Substanz gaben 0,3845 g CO_2 und 0,0696 g H_2O.

Berechnet für $C_{19}H_{16}O_3 + {}^1/_2C_6H_6$: C 79,75 %, H 5,74 %.
Gefunden: C 79,56 %, H 5,91 %.

4. [2,4]-Dioxytriphenylcarbinol.



Der zu der Darstellung dieser Verbindung nötige β-Resorcylcarbonsäureester ist in der Literatur noch nicht beschrieben. Er wurde nach folgendem Verfahren gewonnen.

β-Resorcylcarbonsäuremethylester. 35,0 g β-Resorcylcarbonsäure [Sm. 204—206] werden mit 40 g [5 Moleküle] Methylalkohol und 4 g konzentrierte Schwefelsäure ca. 30 Stunden auf dem Wasserbad unter Rückfluß gekocht. Man verdampft dann den Alkohol zum großen Teil, setzt Wasser zu und Sodalösung bis zur alkalischen Reaktion, wobei sich der Ester als kristallinisches, hellbräunliches Pulver abscheidet. Zweckmäßig kristallisiert man ihn aus Benzol um.

Die Substanz stellt dann farblose, scharfkantige, glänzende Rhomboeder dar vom Schmelzpunkt 117—118°. In organischen Solventien, mit Ausnahme von kaltem Benzol, ist der Ester leicht löslich. Unter Wasser ist er bei ca. 70° geschmolzen, löst sich dann wenig auf und kristallisiert beim Erkalten daraus in langen, flachen, zugespitzten Prismen vom Schmelzpunkt 76°.

Analyse des aus Benzol erhaltenen Esters:

0,3927 g Substanz gaben 0,8241 g CO_2 und 0,1676 g H_2O.

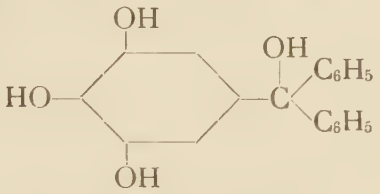
Berechnet für $C_8H_8O_4$: C 57,14 %, H 4,76 %.
Gefunden: C 57,23 %, H 4,78 %.

[2,4]-Dioxytriphenylcarbinol. Die Versuchsanordnung war im allgemeinen die gleiche wie bei dem [2,5]-Dioxytriphenylcarbinol, mit dem Hauptunterschiede jedoch, daß die ätherische Lösung des β-Resorcylcarbonsäuremethylesters in die siedende Bromphenylmagnesiumlösung getropft wurde. Auch hier trat eine dicke, breiige Ausscheidung ein, die noch sechs Stunden weiter erhitzt wurde. Das nach dem Verdampfen des Äthers zurückbleibende, oberflächlich rot gefärbte, pulverige Produkt wurde zerkleinert und vor der Zersetzung mit Essigsäure noch eine Stunde für sich auf dem Wasserbad erhitzt. Die Isolierung des Carbinols erfolgte auf dem für das [2,5]-Derivat angegebenen Wege.

Ich erhielt das [2,4]-Dioxytriphenylcarbinol nur als einen außerordentlich zähen, roten, nach Phenol riechenden Sirup und bemühte mich vergeblich, die Substanz in kristallisierte Form zu bringen.

Mit Eisessig-Schwefelsäure erhält man eine tief scharlachrote Farbe, nach Zusatz von Wasser fällt aus der Lösung das Carbinol in öligem Zustand.

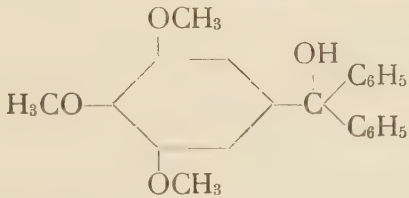
5. [3,4,5]-Trioxytriphenylcarbinol.



Zur Gewinnung dieses Carbinols diente der nach Wills[1]) Vorschrift dargestellte Gallussäuremethylester, und zwar waren auf ein Molekül Ester sechs Moleküle Brombenzol in Anwendung gekommen. Der Ester rief in der Bromphenylmagnesiumlösung eine dicke, gelbrote Ausscheidung hervor, die am Schluß vollkommen erstarrte. Die Aufarbeitung des Produktes glich in allen Punkten der für die Dioxyverbindungen beschriebenen. Das Carbinol wurde als zähes, gelbrotes Harz erhalten, das auf der Haut blauschwarze Flecken hervorbringt. Durch wiederholte Behandlung mit Essigäther gelang es, die Substanz teilweise in einen pulverigen Zustand überzuführen, der indes auf keine Weise in kristallisierte Form umzuwandeln war.

Mit Eisessig-Schwefelsäure gab der Körper eine karminrote Färbung.

6. [3,4,5]-Trimethoxytriphenylcarbinol.



Zu einer für $2^1/_2$ Moleküle berechneten Menge Bromphenylmagnesium läßt man bei gewöhnlicher Temperatur eine Ätherlösung eines nach Graebes[2]) Angaben hergestellten, aus Wasser um-

1) B. 21, 2022 [1888].
2) Ann. d. Chem. 340, 219. Vgl. auch B. 21, 2022 [1888].

kristallisierten Trimethyläthergallussäuremethylesters [Sm. 91°) eintropfen; es bildet sich zunächst ein weißer, flockiger Niederschlag, der rasch wieder verschwindet, die Flüssigkeit wird hellbraun und weiteres Zufließenlassen des Esters bewirkt eine weißliche Fällung, die schließlich die ganze Flüssigkeit erfüllt. Man kocht noch eine Stunde auf dem Wasserbad und zersetzt die Masse dann unter schwacher Kühlung mit verdünnter Essigsäure, dampf aus und nimmt das Produkt in Äther auf. Daraus isoliert, bildet das Carbinol ein gelbliches Pulver, das zur Reinigung in Benzol gelöst und mit Gasolin gefällt wird.

Das [3,4,5]-Trimethoxytriphenylcarbinol stellt farblose rechteckige Täfelchen vor, vom Schmelzpunkt 182°, es ist leicht in Äther, heißem Alkohol und Benzol, fast gar nicht in Gasolin löslich; in Wasser unlöslich.

Mit Eisessig-Schwefelsäure gibt es eine tief blaustichige, fuchsinrote Farbe, die durch Wasser momentan aufgehoben wird.

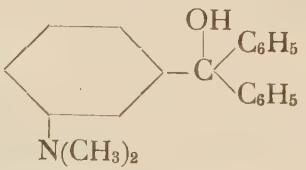
Analyse: 0,2038 g Substanz gaben 0,5621 g CO_2 und 0,1171 g H_2O.

Berechnet für $C_{22}H_{22}O_4$: C 75,43 %, H 6,29 %.

Gefunden: C 75,22 %, H 6,44 %.

III. Gruppe: Aminoderivate.

m-Dimethylaminotriphenylcarbinol und Derivate.



Diese Verbindung kann glatt nach der Grignardschen Methode durch Vereinigung des nach der Vorschrift von P. Grieß[1]) dargestellten m-Dimethylamidobenzoesäuremethylesters mit dem Anderthalbfachen der theoretisch erforderlichen Menge Bromphenylmagnesium erhalten werden.

Man läßt beispielsweise zu einer Auflösung von 3,2 g Magnesiumspänen in 25 g Brombenzol und 40 g absolutem Äther eine Mischung aus 8 g m-Dimethylaminobenzoesäuremethylester mit dem gleichen Gewicht trocknem Äther zufließen und erwärmt noch zwei

1) B. 6, 586 [1873].

Stunden auf dem Wasserbad. Gegen das Ende der Reaktion tritt eine gelbgrüne Ausscheidung ein. Unter Kühlung wird hierauf das Produkt mit ca. 20prozentiger Essigsäure zersetzt und so lange mit Wasserdampf behandelt, bis sich der Geruch nach Diphenyl im Kolben nicht mehr wahrnehmen läßt. Beim Erkalten erstarrt das Carbinol zu einem festen, gelblichen Kuchen, der aus Äther oder Gasolin umkristallisiert wird.

Die Verbindung ist farblos, kristallisiert in nahezu quadratischen Tafeln vom Schmelzpunkt 110°. Sie ist leicht löslich in Benzol, Chloroform und warmem Alkohol, schwerer, besonders nach mehrmaligem Umkristallisieren, in Äther und Gasolin.

In rauchender Salzsäure löst sich das Carbinol mit ganz schwach gelber Farbe,[1]) die auch durch konzentrierte Schwefelsäure in der Eisessiglösung des Körpers hervorgerufen wird.

Eine Stickstoffanalyse der Substanz ergab:

0,2749 g lieferten bei 170° und 724 mm Druck 11,4 ccm N.

Berechnet für $C_{21}H_{21}NO$: N 4,62 %.

Gefunden: N 4,59 %.

Salzsaures m-Dimethylaminotriphenylcarbinol.

Am besten läßt sich das Salz durch Auflösen des Carbinols in konzentrierter Salzsäure und Verdünnen dieser Lösung mit Wasser erhalten; es scheidet sich dabei augenblicklich fast quantitativ aus.

Das Chlorhydrat kristallisiert in farblosen, seideglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 181°. Von 150° an beginnt sich das Salz zu bräunen, das Schmelzen selbst erfolgt unter Zersetzung der tief braun gewordenen Substanz. In Alkohol und heißem Wasser ist der Körper leicht löslich, Soda scheidet aus der wäßrigen Lösung reines Carbinol ab.

Zur Analyse war das Chlorhydrat im Schwefelsäureexsikkator getrocknet.

I. 0,2176 g Substanz gaben 0,5904 g CO_2 und 0,1300 g H_2O.

II. 0,2218 g Substanz gaben 0,6016 g CO_2 und 0,1300 g H_2O.

Berechnet für $C_{21}H_{22}ONCl$: C 74,23 %, H 6,48 %.

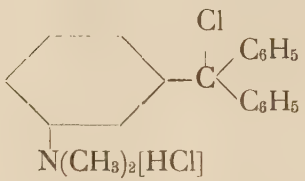
Gefunden: I. C 74,00 %, H 6,68 %.

II. C 73,97 %, H 6,56 %.

Analyse II wurde mit einem aus dem salzsauren Carbinolchlorid durch Behandlung mit Wasser erhaltenen Salz ausgeführt.

1) Wegen spurenweiser Verunreinigung.

Salzsaures m-Dimethylaminotriphenylcarbinolchlorid.



Leitet man unter peinlichstem Ausschluß jeglicher Feuchtigkeit auf eine ätherische Lösung des m-Dimethylaminotriphenylcarbinols trockenes Salzsäuregas, so tritt zunächst eine voluminöse Fällung des chlorwasserstoffsauren Salzes ein. Bald wird indes die breiige Masse dünnflüssiger und setzt in reicher Menge auf dem Boden und den Wänden des Gefässes farblose, nadelförmige Kristalle ab. In einem Falle konnte die Grenze der Umwandlung scharf beobachtet werden. Es trat nämlich vollkommene Lösung des zu Anfang ausgefallenen Monochlorides ein, und alsbald schieden sich aus der klaren Flüssigkeit die farblosen Prismen des Dichlorides aus. Man saugt sie rasch ab, wäscht mit wasserfreiem Äther nach und trocknet sie im Natronkalkexsikkator. Die Ausbeute beträgt 96 % der Theorie.

In trocknem Zustand ist das salzsaure m-Dimethylaminotriphenylcarbinolchlorid sehr beständig, löst sich leicht in Alkohol, Benzol und Chloroform, gar nicht in Äther und Gasolin. Beim Erhitzen mit Wasser zersetzt es sich unter Bildung von salzsaurem Carbinol (vgl. oben Analyse II). Wie dieses, färbt es sich, trocken erhitzt, dunkel und schmilzt gleichfalls unter Zersetzung bei 154°.

Zur Analyse wurde ein rohes, getrocknetes Produkt verwendet.
0,2361 g Substanz gaben 0,6110 g CO_2 und 0,1255 g H_2O.
0,2126 g Substanz gaben 0,1646 g AgCl.
Berechnet für $C_{21}H_{21}NCl_2$: C 70,39 %, H 5,87 %, Cl 19,83 %.
Gefunden: C 70,58 %, H 5,94 %, Cl 19,15 %.

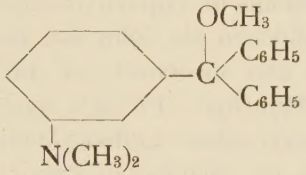
Vergeblicher Versuch zur Darstellung des freien m-Dimethylaminotriphenylcarbinolchlorids.

v. Baeyer und Villiger[1]) haben beim Erhitzen des salzsauren p-Aminotriphenylcarbinolchlorides im trockenen Wasserstoffstrom auf 100° das sauerstofffreie Farbsalz, wenn auch nicht in

1) B. 37, 601 [1904].

absolut reiner Form erhalten. Dieses Darstellungsverfahren übertrug ich nun auch auf das Dichlorid des m-Dimethylaminotriphenylcarbinols und konnte während des Erhitzens auch das Entweichen von Salzsäuregas in der Vorlage nachweisen. Das anfänglich weiße Kristallpulver war allmählich in einen dunkelrotbraunen Sirup umgewandelt, der zu einer festen glasigen Masse erstarrte, die von Äther gar nicht, wohl aber von Alkohol und Chloroform mit rotbrauner Farbe gelöst wurde. Ein kristallisierter Körper konnte daraus nicht isoliert werden, auch nicht mit Zinntetrachlorid oder Natriumbisulfit.

m-Dimethylaminotriphenylcarbinolmethyläther.



Diese Verbindung ist sehr leicht aus dem Dichlorid des Carbinols zugänglich. Eine methylalkoholische Lösung dieses Körpers wird zu einer etwas mehr als die berechnete Menge enthaltenden Natriummethylatlösung gesetzt, das Gemisch kurze Zeit gekocht und dann nach dem Verdünnen mit Wasser ausgeäthert. Der durch Waschen mit Wasser vom Alkohol befreite ätherische Auszug hinterläßt nach dem Trocknen über entwässertem Kupfersulfat und Verdampfen ein gelbliches, beim Anreiben mit Gasolin rasch kristallisierendes Öl. Die Ausbeute an dem Äther beträgt 90,6 % der Theorie.

In organischen Solventien ist die Substanz leicht, in Wasser unlöslich. Sie kristallisiert aus Petroläther in rhombischen Tafeln und Prismen vom Schmelzpunkt 81°. Aus Alkohol sowie aus stark konzentrierten Gasolinlösungen scheidet sich der Äther leicht ölig ab.

Analyse: 0,3238 g Substanz gaben 0,9920 g CO_2 und 0,2154 g H_2O.

Berechnet für $C_{22}H_{23}ON$: C 83,28 %, H 7,25 %.

Gefunden: C 83,55 %, H 7,44 %.

Curriculum vitae.

Der Verfasser vorliegender Arbeit „Über alkylierte Aminobenzophenone und über den Einfluß von Substituenten auf die Basicität des Zentralkohlenstoffatoms in Triphenylmethanderivaten" wurde am 11. August 1879 zu München als Sohn des Direktors der Gasanstalt Lothar Diehl geboren und absolvierte im Juli 1900 das Kgl. Maximiliansgymnasium in München. Er legte nach fünfsemestrigem Studium an der Kgl. bayerischen Ludwig-Maximilians-Universität zu München, vornehmlich im chemischen Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften, im Februar 1903 das Verbandsexamen ab. Nach Bestehen der Ergänzungsprüfung im Februar 1904 begann er als Assistent an der organischen Abteilung des Laboratoriums unter Leitung von Herrn Professor Dr. Richard Willstätter eine wissenschaftliche Arbeit, die vom Herbst 1905 bis Juli 1906 unter Leitung von Herrn Geheimrat Professor Dr. Adolf Ritter von Baeyer zu Ende geführt wurde und deren Pesultate in dieser Dissertation niedergelegt sind.